

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-298221

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

C08F 4/653  
C08F 10/06

(21)Application number : 09-108657

(71)Applicant : NIPPON POLYOLEFIN KK

(22)Date of filing : 25.04.1997

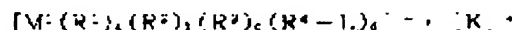
(72)Inventor : ISHIGAKI SATOSHI  
HIKUMA SHINJI  
SATSUBA TETSUYA  
INASAWA SHINTARO  
FUTAKI KAZUMI

## (54) PRODUCTION OF PROPYLENE COPOLYMER

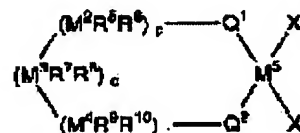
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a particulate propylene copolymer of a high molecular weight without occurrence of fouling (without adhering a polymer to a reactor), by copolymerizing propylene with an  $\alpha$ -olefin in the presence of a catalyst comprising an auxiliary catalyst comprised of a specific ionic compound and a particulate carrier, a metallocene compound and an organoaluminum compound, and an organometallic compound.

SOLUTION: A catalyst comprising an auxiliary catalyst component obtained by contacting 0.0001 to 1,000,000 pts.wt. of an ionic compound of formula I with 100 pts.wt. of a particulate carrier having a mean particle diameter of 0.1 to 2,000  $\mu$ m and a specific surface area of 0.1 to 2,000 g/m<sup>2</sup> at -80 to 200° C, a metallocene compound of formula II, and an organoaluminum compound is contacted with at least one organometallic compound selected from among organolithium, organozinc and organomagnesium compounds, at -80 to 200° C in an organic solvent, to thereby prepare a final catalyst. Propylene and a 1-20C  $\alpha$ -olefin are copolymerized in the presence of this final catalyst at 0 to 150° C under a pressure of atmospheric pressure to 70 kg/cm<sup>2</sup> in a liquid or gas phase.



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

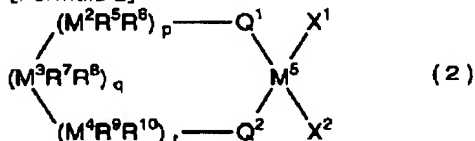
[Claim 1] General formula (1)

[Formula 1]

$$[M1(R1) a(R2) b(R3) c(R4-L) d]^{+} [K]^{-} + (1)$$

(M1 is boron or aluminum among a formula. R1, R2, and R3) It may be mutually the same or you may differ. The hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, a halogenated hydrocarbon radical, It is an alkoxy group, a phenoxy group, or a halogen atom, and R4 is the hydrocarbon group which may contain the hetero atom of carbon numbers 1-20. L is a silyl radical, hydroxyl, a carboxyl group, or an amino group, a-c is the integer of 0, or 1-3, and d is the integer of 1-4, and it is a+b+c+d=4, and K is a univalent cation. The co-catalyst component (A), general formula (2) which the ionicity compound (a-1) and particle-like support (a-2) which are shown are contacted, and are obtained

[Formula 2]



(R5, R6, R7, R8, R9, and R10 among a formula) It may be mutually the same, or you may differ, and they are a hydrogen atom, a halogen atom, an alkoxy group, a phenoxy group, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20. M2, M3, and M4 It may be mutually the same, or you may differ, and it is a carbon atom, a silicon atom, a germanium atom, or a tin atom, and M5 is titanium, a zirconium, a hafnium, or vanadium, and r is the integer of p, q and 0, or 1-2. It is 1 ≤ p+q+r ≤ 4. And Q1 and Q2 It may be mutually the same or you may differ, and it is the indenyl group which has a substituent in the 2nd place, and either at least has a substituent in the 2nd place and the 4th place. X1 and X2 it may be mutually the same, or you may differ, and they are a halogen atom, a hydrogen atom, an alkoxy group, a phenoxy group, an amide group, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-30. The catalyst which consists of a metallocene compound (B) shown and an organoaluminum compound (C), And the manufacture approach of the propylene copolymer characterized by copolymerizing a propylene and the alpha olefin of carbon numbers 4-20 under existence of one or more organometallic compounds (D) chosen from an organic lithium, organic zinc, and an organic magnesium compound.

[Claim 2] The manufacture approach of a propylene copolymer according to claim 1 that R1, R2, and R3 are pentafluorophenyl radicals.

[Claim 3] The manufacture approach of a propylene copolymer according to claim 1 or 2 that R4 is a tetrafluorophenylene group.

[Claim 4] The manufacture approach of a propylene copolymer according to claim 1 to 3 that L is a trichlorosilyl radical, methyldichlorosilyl group, or a dimethyl chlorosilyl group.

[Claim 5] The manufacture approach of a propylene copolymer according to claim 1 to 4 that a component (D) is alkyl lithium.

[Claim 6] The manufacture approach of a propylene copolymer according to claim 1 to 5 that the range of the rate of a component (D) and a component (B) is (Component D) / (Component B) = 5 / 1 - 100 / 1 in a mole ratio.

[Claim 7] The manufacture approach of the propylene copolymer according to claim 1 to 6 which M2 is a carbon atom or a silicon atom, and p is 1 or 2, and q=r=0 in a component (B), and is the indenyl group to which both Q1 and Q2 have a substituent in the 2nd place and the 4th place.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a propylene copolymer. It is related with the manufacture approach of the propylene copolymer given by the shape of a particle, without being accompanied by fouling in which a polymer adheres the propylene copolymer of the amount of macromolecules to a reactor in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is well-known to obtain the copolymer of a propylene according to the catalyst which consists of co-catalysts, such as a metallocene compound, aluminosilane, or an organic boron compound, and use in fields [ copolymer / which is obtained from such a catalyst ], such as a sheet, a film, and a lamination, is expected. For example, it is indicated that the copolymer which consists of a propylene, an  $\alpha$  olefin, and ethylene according to the catalyst which becomes JP,2-173015,A, a 2-173016 official report, a 2-173110 official report, a 2-255812 official report, etc. from a specific metallocene compound and aluminosilane is obtained.

[0003] However, since it has the problem of fouling in which a polymer adheres [ from which a polymer particle serves as fine particles with the low difficult handling of relative bulk density ] to the container wall of a reactor further occurring or the polymer generated in these becomes massive, it is difficult to apply these techniques to industrial production. Although the approach of supporting a metallocene compound and aluminosilane on a solid support is proposed as an attempt which solves the above-mentioned problem, the problem of generation of fouling or a massive polymer is not fully solved. These are indicated by JP,61-108610,A, a 61-296008 official report, a 63-280703 official report, a 63-22804 official report, a 63-51405 official report, a 63-51407 official report, a 63-55403 official report, a 63-61010 official report, a 63-248803 official report, JP,4-100808,A, 3-74412 news, the 3-709 official report, said 4 -7306 official report, etc. Moreover, supporting an organic boron compound on support similarly is also proposed, for example, it is indicated by JP,5-239138,A, JP,5-247128,A, JP,7-10917,A, etc.

[0004] The catalyst which becomes the Patent Publication Heisei No. 501573 [ seven to ] official report from the catalyst component equivalent to the component (A) of this invention and a metallocene compound is indicated. Here, although fouling is considerably improved when a propylene is homopolymerized, when a propylene is copolymerized, it will be hard to say that fouling is improved, and the description of the polymer obtained will also turn into massive [ with difficult handling ]. Moreover, when a propylene and ethylene are copolymerized using the metallocene compound of a publication in this official report, there is a problem that molecular weight falls remarkably compared with the case where a propylene is homopolymerized, and industrial use is difficult for the copolymer obtained.

[0005] A metallocene compound like the component (B) of this invention is indicated by JP,6-100579,A, JP,7-188318,A, etc. Although giving the homopolymer of a propylene is indicated without accompanying by fouling the catalyst which becomes JP,6-100579,A from the co-catalyst supported on such a metallocene compound and particle-like support, the existence of fouling at the time of using this catalyst for manufacture of a copolymer is not indicated. In examination of this invention person, when a propylene was copolymerized according to this catalyst, it became clear that the polymer obtained also became massive with excessive fouling. Moreover, when a propylene and ethylene are copolymerized with the metallocene compound of a publication in this official report, the problem that molecular weight falls remarkably compared with the case where a propylene is homopolymerized is unescapable, and use with the industrial copolymer obtained too is restricted. Thus, it is the present condition which is hard to be referred to as that the manufacturing technology which gives the propylene copolymer of the amount of macromolecules by the shape of a particle, without being accompanied by fouling with a metallocene catalyst is still established fully.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the manufacture approach of the propylene copolymer which can give the propylene copolymer of the amount of macromolecules by the shape of a particle, without being accompanied by fouling with a metallocene catalyst.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Using the catalyst which consists of organometallic compounds, such as a co-catalyst component which this invention person contacts a specific ionic compound to particle-like support as a result of inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned situation, and is obtained, a specific metallocene compound, organic aluminum, and an organolithium compound, it was carrying out the polymerization of a propylene

and the alpha olefin of carbon numbers 4-20, and it came to complete header this invention for the propylene copolymer of the amount of macromolecules being obtained by the shape of a particle, without being accompanied by fouling. That is, this invention offers the manufacture approach of the propylene copolymer which consists of the following configurations.

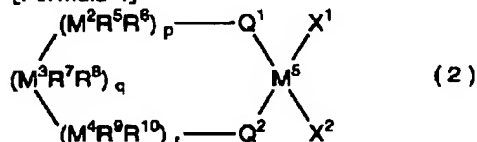
[0008] 1) General formula (1)

[Formula 3]

$[M1(R1) a(R2) b(R3) c(R4-L) d] - [K] + (1)$

(M1 is boron or aluminum among a formula. R1, R2, and R3) It may be mutually the same or you may differ. The hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, a halogenated hydrocarbon radical, It is an alkoxy group, a phenoxy group, or a halogen atom, and R4 is the hydrocarbon group which may contain the hetero atom of carbon numbers 1-20. L is a silyl radical, hydroxyl, a carboxyl group, or an amino group, a-c is the integer of 0, or 1-3, and d is the integer of 1-4, and it is  $a+b+c+d=4$ , and K is a univalent cation. The co-catalyst component (A), general formula (2) which the ionicity compound (a-1) and particle-like support (a-2) which are shown are contacted, and are obtained

[Formula 4]



(R5, R6, R7, R8, R9, and R10 among a formula) It may be mutually the same, or you may differ, and they are a hydrogen atom, a halogen atom, an alkoxy group, a phenoxy group, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20. M2, M3, and M4 It may be mutually the same, or you may differ, and it is a carbon atom, a silicon atom, a germanium atom, or a tin atom, and M5 is titanium, a zirconium, a hafnium, or vanadium, and r is the integer of p, q and 0, or 1-2. It is  $1 \leq p+q+r \leq 4$ . And Q1 and Q2 It may be mutually the same or you may differ, and it is the indenyl group which has a substituent in the 2nd place, and either at least has a substituent in the 2nd place and the 4th place. X1 and X2 it may be mutually the same, or you may differ, and they are a halogen atom, a hydrogen atom, an alkoxy group, a phenoxy group, an amide group, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-30. The catalyst which consists of a metallocene compound (B) shown and an organoaluminium compound (C). And the manufacture approach of the propylene copolymer which copolymerizes a propylene and the alpha olefin of carbon numbers 4-20 under existence of one or more organometallic compounds (D) chosen from an organic lithium, organic zinc, and an organic magnesium compound.

[0009] 2) The manufacture approach given in said 1 R1, R2, and whose R3 are pentafluorophenyl radicals.

3) An approach given in said 1 or 2 whose R4 is a tetrafluoro phenylene group.

4) An approach given in said 1-3 whose L is a trichlorosilyl radical, methyldichlorosilyl group, or a dimethyl chlorosilyl group.

5) An approach given in said 1-4 whose a component (D) is alkyl lithium.

6) An approach given in said 1-5 the range of whose rate of a component (D) and a component (B) is (Component D) / (Component B) = 5 / 1 - 100 / 1 in a mole ratio.

7) An approach given in said 1-6 which M2 is a carbon atom or a silicon atom, and p is 1 or 2, and  $q=r=0$  in a component (B), and are the indenyl group to which both Q1 and Q2 have a substituent in the 2nd place and the 4th place.

[0010] Hereafter, this invention is explained to a detail. The ionicity compound (a-1) used for a catalyst component (A) by this invention is expressed with the following general formula (1).

[Formula 5]

$[M1(R1) a(R2) b(R3) c(R4-L) d] - [K] + (1)$

Among a formula, M1 is boron or aluminum and is boron preferably. R1, R2, and R3 are the hydrocarbon group, the halogenated hydrocarbon radicals, the alkoxy groups, phenoxy groups, or halogen atoms of carbon numbers 1-20, and these may be mutually the same or may differ. As a hydrocarbon group, aryl groups, such as alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, and t-butyl, a phenyl group, a tolyl group, and a dimethylphenyl radical, an aryl halide radical, etc. are mentioned. As an alkoxy group, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, etc. are mentioned. An alkyl group, an aryl group, and an aryl halide radical are [ among these ] desirable, and especially desirable things are an aryl group and an aryl halide radical.

[0011] As an example of an aryl halide radical, 2-fluoro phenyl group, Fluoro phenyl groups, such as 3-fluoro phenyl group and 4-fluoro phenyl group. Difluoro phenyl groups, such as a 2, 3-difluoro phenyl group, 2, 4-difluoro phenyl group, 3, and 5-difluoro phenyl group, 2, 3, 4-trifluoro phenyl group, 2 and 4, 5-trifluoro phenyl group, Trifluoro phenyl groups, such as 2, 4, and 6-trifluoro phenyl group, Tetrafluoro phenyl groups, such as 2, 3, 5, and 6-tetrafluoro phenyl group, A pentafluorophenyl radical, 3, 4-screw (trifluoromethyl) phenyl group, Screw (trifluoromethyl) phenyl groups, such as 3 and 5-screw (trifluoromethyl) phenyl group, 2, 3, 4-tris (trifluoromethyl) phenyl group, 2 and 3, 5-tris (trifluoromethyl) phenyl group, Tris (trifluoromethyl) phenyl groups, such as 2, 4, and 6-tris (trifluoromethyl) phenyl group, Tetrakis (trifluoromethyl) phenyl groups, such as 2, 3, 5, and 6-tetrakis (trifluoromethyl) phenyl group. What transposed these fluorines atoms, such as a pentakis (trifluoromethyl) phenyl group, to other halogen atoms, such as a chlorine atom and a bromine atom, is mentioned.

[0012] Also in these aryl halide radical, fluoro phenyl groups, such as a trifluoro phenyl group, a tetrafluoro phenyl group, and a pentafluorophenyl radical, are desirable, a tetrafluoro phenyl group and a pentafluorophenyl radical are still more desirable, and especially a pentafluorophenyl radical is desirable.

[0013] It is the hydrocarbon group in which R4 may contain the hetero atom of carbon numbers 1-20 in said ionicity compound (a-1). Specifically A methylene group, ethylene, a propylene radical, a butylene radical, an ethylidene radical, A propylidene radical, o-phenylene group, m-phenylene group, p-phenylene group, A 3-fluoro-o-phenylene group, a 4-fluoro-m-phenylene group, Fluoro phenylene groups, such as a 2-fluoro-p-phenylene group, 3, a 4-difluoro-o-phenylene group, Difluoro phenylene groups, such as a 4, 5-difluoro-m-phenylene group, 3, and 5-difluoro-p-phenylene group, Trifluoro phenylene groups, such as a 2, 3, 5-trifluoro-p-phenylene group, 2 and 3, and 6-trifluoro-p-phenylene group, Tetrafluoro phenylene groups, such as a 2, 4, 5, 6-tetrafluoro-m-phenylene group, 2, 3 and 5, and 6-tetrafluoro-p-phenylene group, are mentioned. One desirable [ among these ] 2, 4, a 5-trifluoro-m-phenylene group, 2, 4, a 6-trifluoro-m-phenylene group, 4 and 5, a 6-trifluoro-m-phenylene group, 2, 3, a 5-trifluoro-p-phenylene group, 2 and 3, a 6-trifluoro-p-phenylene group, 3, 4, 5, a 6-tetrafluoro-o-phenylene group, 2, 4 and 5, a 6-tetrafluoro-m-phenylene group. It is a 2, 3, 5, and 6-tetrafluoro-p-phenylene group, and especially a desirable thing is a 2, 4, 5, 6-tetrafluoro-m-phenylene group, 2, 3 and 5, and 6-tetrafluoro-p-phenylene group.

[0014] L in an ionicity compound (a-1) is a silyl radical, hydroxyl, a carboxyl group, or an amino group, and a silyl radical or its hydroxyl is desirable.

[0015] As an example of a silyl radical, what is expressed with the following general formula (3) is mentioned.

[Formula 6]

$-\text{[Si(Z1Z2)-Z6-]}_n\text{SiZ3Z4Z5}$  (3)

[0016] In a general formula (3), Z1, Z2, Z3, Z4, and Z5 are chosen from a halogen atom, an alkoxy group, a phenoxy group, an acyloxy radical, and the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and at least one of Z3, Z4, and Z5 is a halogen atom, an alkoxy group, a phenoxy group, or an acyloxy radical. Z6 is an oxygen atom, an imino group, the alkylene group of carbon numbers 1-20, the arylene radical of carbon numbers 1-20, or the OKISA alkylene group of carbon numbers 1-20. n is the integer of 0, or 1-10.

[0017] As an example of the above-mentioned silyl radical, a trichlorosilyl radical, a TORIBUOMO silyl radical, Trihalogeno silyl radicals and methyldichlorosilyl group, such as a triiodo silyl radical, Alkyldihalogenosilyl groups, such as an ethyl dichloro silyl radical and an n-propyl-dichloro silyl radical, Dialkyl halogeno silyl radicals, such as a dimethyl chlorosilyl group, a methylethyl chlorosilyl radical, and a diethyl chlorosilyl radical, A phenyl dichloro silyl radical, a phenyl dibromo silyl radical, p-tolyl dichloro silyl radical, Aryldihalogenosilyl groups, such as a chlorophenyl dichloro silyl radical, Diaryl halogeno silyl radicals, such as a diphenyl chlorosilyl radical and a diphenyl BUOMO silyl radical, Thoria RUKOKISHI silyl radicals, such as a trimethoxysilyl radical, a triethoxy silyl radical, and a tree n-propoxy silyl radical, A methyl dimethoxy silyl radical, an ethyl dimethoxy silyl radical, a methyl diethoxy silyl radical, Alkyl dialkoxy silyl radicals, such as an ethyldiethoxy silyl radical, a dimethyl methoxy silyl radical, Dialkyl alkoxy silyl radicals, such as a diethyl methoxy silyl radical, a dimethylethoxy silyl radical, and a diethyl ethoxy silyl radical, A phenyl dimethoxy silyl radical, a tolyldimethoxysilyl group, a phenyl diethoxy silyl radical, Aryl dialkoxy silyl radicals, such as a tolyl diethoxy silyl radical, a diphenyl methoxy silyl radical, Alkoxy group content silyl radicals, such as diaryl alkoxy silyl radicals, such as a ditolyldimethoxysilyl group, a diphenyl ethoxy silyl radical, and a ditolyldiethoxysilyl group, Alkyl diacyl oxysilyl radicals, such as thoria sill oxysilyl radicals, such as tri-acetoxysilyl group, and a methyl diacetoxysilyl radical, Dialkyl acyloxy silyl radicals, such as a dimethylacetoxysilyl group, Aryl diacyl oxysilyl radicals, such as a phenyl diacetoxysilyl radical, Diaryl acyloxy silyl radicals, such as a diphenylacetoxysilyl group, Alkyls, such as a dimethyl hydroxy silyl radical, a methyl dihydroxy silyl radical, a diphenyl hydroxy silyl radical, and a phenyl dihydroxy silyl radical, or an aryl hydroxy silyl radical, a trihydroxysilyl group, etc. are mentioned.

[0018] A trichlorosilyl radical, methyldichlorosilyl group, a dimethyl chlorosilyl group, a trimethoxysilyl radical, a methyl dimethoxy silyl radical, a dimethyl methoxy silyl radical, a triethoxy silyl radical, a methyl diethoxy silyl radical, a dimethylethoxy silyl radical, tri-acetoxysilyl group, a methyl diacetoxysilyl radical, a dimethylacetoxysilyl group, a trihydroxysilyl group, a methyl dihydroxy silyl radical, and a dimethyl hydroxy silyl radical are [ among these ] desirable, and especially desirable things are a trichlorosilyl radical, methyldichlorosilyl group, and a dimethyl chlorosilyl group.

[0019] Moreover, in said ionicity compound (a-1), a-c is the integer of 0, or 1-3, and d is the integer of 1-4, and it is  $a+b+c+d=4$ . The compound of  $d=1$  is desirable also among these.

[0020] In said ionicity compound (a-1), K is a univalent cation. Specifically Carbenium ion [ , such as thoria reel carbenium ion and trimethyl carbenium ion ], such as a proton, triphenyl carbenium ion, and tree (p-tolyl) carbenium ion, Tropylium ion, ferro SENIUMU ion, trimethyl ammonium ion, Ammonium ion, such as tree n-butyl ammonium ion, N, and N-dimethyl anilinium ion, Alkali-metal ion, such as oxonium ions, such as a trimethyl oxonium ion and a triethyl oxonium ion, a lithium, sodium, and a potassium, etc. is mentioned. Trialkyl oxonium ions, such as dialkyl anilinium ion, such as thoria reel carbenium ion [ , such as a proton, triphenyl carbenium ion and tree (p-tolyl) carbenium ion ], N, and N-dimethyl anilinium ion, N, and N-diethyl anilinium ion, a trimethyl oxonium ion, and a triethyl oxonium ion, are [ among these ] desirable.

[0021] In this invention, a metallic oxide, a metal halogenide, a metal hydroxide, a metal alkoxide, a carbonate, a sulfate, a nitrate, acetate, silicate, an organic high molecular compound, etc. are mentioned as particle-like support (a-2) used for a component (A).

[0022] As a metallic oxide, a silica, an alumina, a titania, a magnesia, a zirconia, calcia, a zinc oxide, etc. can be illustrated, and a magnesium chloride, a calcium chloride, barium chloride, a sodium chloride, etc. can be illustrated

as a metal halogenide. As a metal hydroxide, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, etc. are mentioned and magnesium ethoxide, magnesium methoxide, etc. are mentioned as a metal alkoxide. As a carbonate, a calcium carbonate, a basic calcium carbonate, a magnesium carbonate, a barium carbonate, etc. are mentioned. As a sulfate, a calcium sulfate, magnesium sulfate, a barium sulfate, etc. are mentioned. Calcium acetate, magnesium acetate, etc. are mentioned as acetate. As silicate, magnesium silicates and calcium silicates, such as a mica and talc, a specific silicate, etc. are mentioned. Silicate, such as magnesium silicates and calcium silicates, such as a silica, an alumina, a mica, and talc, and a specific silicate, is [ among these ] desirable.

[0023] As an organic high molecular compound, thermosetting resin, such as thermoplastics, such as polyolefines, such as parts of polyethylene, polypropylene, ethylene propylene rubber, an ethylene-vinyl ester copolymer, and an ethylene-vinyl ester copolymer or a full saponification object, a denaturation object of those, a polyamide, a polycarbonate, and polyester, phenol resin, an epoxy resin, a urea-resin, and melamine resin, is mentioned. One desirable also among these organic high molecular compounds has polar groups, such as a hydroxyl group, a carboxyl group, an amino group, and an amide group, and a part or a full saponification object of denaturation polyolefine and an ethylene-vinyl ester copolymer etc. which specifically carried out graft denaturation with a hydroxyl-group content unsaturated compound, unsaturated carboxylic acid, etc. is mentioned.

[0024] Although there is especially no limit, the range of the mean particle diameter of these particle-like support (a-2) is usually 0.1-2,000 micrometers, and the range of it is 5-100 micrometers still more preferably 1-1,000 micrometers preferably. Moreover, specific surface area is range which is usually 0.1-2,000m<sup>2</sup>/g, although there is especially no limit, it is the range of 10-1,500m<sup>2</sup>/g preferably, and is the range of 100-1,000m<sup>2</sup>/g still more preferably.

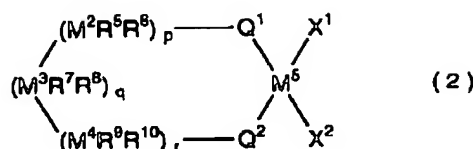
[0025] Manufacture of the component (A) of this invention can be performed by contacting said ionicity compound (a-1) and particle-like support (a-2) by the approach of arbitration. Although you may make it contact directly under the nonexistence of an organic solvent, generally contact is performed in an organic solvent. As an usable organic solvent, aliphatic hydrocarbon, such as a pentane, a hexane, a heptane, and Deccan, Aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, a xylene, a cumene, and a cymene, A methylene chloride, chloroform, a chlorobenzene, a dichlorobenzene, Halogenated hydrocarbon, such as trichlorobenzene, diethylether, a tetrahydrofuran, Ether, such as dioxane, ethylene glycol wood ether, and diethylene-glycol wood ether, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, Alcohols, such mixture, etc., such as amides, such as hexamethylphosphoramide, a methanol, ethanol, propanol, n-butanol, 2-ethylhexyl alcohol, and decanol, are mentioned.

[0026] In consideration of the conditions of the organic solvent to be used or others, at the temperature of arbitration, although the contact to said ionicity compound (a-1) and particle-like support (a-2) is possible, it is usually performed in -80 degrees C - 300 degrees C. The range of desirable contact temperature is -50 degrees C - 200 degrees C, and the still more desirable range is 0 degree C - 150 degrees C. Moreover, although there is especially no limit in the amount used to the particle-like support (a-2) of said ionicity compound (a-1), an ionicity compound (a-1) is usually the range of the 0.0001 - 1,000,000 weight section to the particle-like support (a-2) 100 weight section. Although the polymerization activity of an olefin polymerization catalyst will tend to improve if the amount of (a-1 used) is made [ many ], the amount of if [ used ] the balance of polymerization activity and a manufacturing cost is taken into consideration (a-1) is the range of the 0.1 - 10,000 weight section preferably to the 100 (a-2) weight sections, and is the range of the 1 - 1,000 weight section still more preferably. An ionicity compound (a-1) will be supported by such approach by physical adsorption or the chemical bond at particle-like support, and the component (A) of this invention will be given.

[0027] The catalyst component (B) used by this invention is a metallocene compound which has specific structure. It is indispensable to copolymerize a propylene and an alpha olefin using this metallocene compound in order to obtain the copolymer of the amount of macromolecules. Generally, as a metallocene compound for propylene polymerizations, that over which two indenyl groups constructed the bridge with one atoms, such as a silicon atom and a carbon atom, is made useful in order to give the polypropylene of high stereoregularity and the amount of macromolecules. However, when a propylene and ethylene were copolymerized according to the catalyst which consists of the above-mentioned common metallocene compound for propylene polymerizations as a result of examination of this invention persons, and molecular weight fell remarkably compared with the case where a propylene is homopolymerized and it combined with the co-catalyst component of a publication further at the Patent Publication Heisei No. 501573 [ seven to ] official report, it became clear for control of fouling to be difficult. Also in the above-mentioned common metallocene compound for propylene polymerizations, the metallocene compound (B) which has a substituent is used for the 2nd place of two indenyl groups, and it becomes possible to obtain the propylene copolymer of the amount of macromolecules, without being accompanied by a fall and fouling of molecular weight only within the case where a propylene and alpha-olefin of carbon numbers 4-20 are copolymerized.

[0028] Hereafter, a component (B) is explained concretely. A component (B) is a metallocene compound expressed with the following general formula (2).

[Formula 7]



[0029] Among a formula, R5, R6, R7, R8, R9, and R10 are a hydrogen atom, a halogen atom, an alkoxy group, a phenoxy group, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, may be mutually the same or may differ. As a hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, alkenyl radicals, such as arylated alkyl radicals, such as aryl groups, such as alkyl groups and phenyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, or t-butyl, and a tolyl group, a vinyl group, and a propenyl radical, etc. are mentioned.

[0030] M2, M3, and M4 are a carbon atom, a silicon atom, a germanium atom, or a tin atom, may be mutually the same or may differ. A carbon atom and a silicon atom are [ among these ] desirable. M5 is titanium, a zirconium, a hafnium, or vanadium, titanium, a zirconium, or a hafnium is desirable, a zirconium or a hafnium is still more desirable, and especially a desirable thing is a zirconium.

[0031] r is the integer of p, q and 0, or 1-2, and is  $1 \leq p+q+r \leq 4$ , and is  $1 \leq p+q+r \leq 2$  preferably.

[0032] Q1 and Q2 are indenyl groups which have a substituent in the 2nd place, and either has a substituent in the 2nd place and the 4th place, it may be mutually the same or may differ. [ at least ] The indenyl group to which both Q1 and Q2 have a substituent in the 2nd place and the 4th place is desirable. In addition, in the location of an except, Q1 and Q2 may have the 4th place of the substituent of arbitration at least for 2 additionally. Moreover, it may combine with other substituents mutually and each substituent may form cyclic structure.

[0033] As a substituent of the 2nd place, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, An alkyl group or alkyl halide radicals, such as n-butyl, i-butyl, s-butyl, and t-butyl, An aryl group or aryl halide radicals, such as alkenyl radicals, such as a vinyl group and a propenyl radical, a phenyl group, and a tolyl group, They are silyl radicals, such as silyloxy radicals, such as alkoxy groups, such as arylated alkyl radicals, such as benzyl, or a halogenation arylated alkyl radical, and a methoxy group, an ethoxy radical, and a trimethylsilyloxy radical, and a trimethylsilyl radical, an amino group, a phosphino group, etc. Alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, s-butyl, and t-butyl, are [ among these ] desirable, and a methyl group and an ethyl group are still more desirable.

[0034] As a substituent of the 4th place, the same thing as said substituents of the 2nd place, such as alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, s-butyl, and t-butyl, is illustrated, among these an alkyl group and an aryl group are desirable, and especially a desirable thing is an aryl group.

[0035] X1 and X2 are chosen from a halogen atom, a hydrogen atom, an alkoxy group, a phenoxy group, an amide group, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-30, may be mutually the same or may differ. As a hydrocarbon group of carbon numbers 1-30, alkenyl radicals, such as arylated alkyl radicals, such as aryl groups, such as alkyl groups and phenyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, and t-butyl, and a tolyl group, and benzyl, a vinyl group, and a propenyl radical, etc. are mentioned.

[0036] By this invention, as an example of a metallocene compound usable as a component (B) Screw [2, 4, and 7-TORIMECHIRU-(eta5-1-indenyl)] dimethylsilane zirconium dichloride, Screw [2 and 4-dimethyl-(eta5-1-indenyl)] dimethylsilane zirconium dichloride, The 2-methyl -4, screw [5-benzo(eta5-1-indenyl)] dimethylsilane zirconium dichloride, Screw [2-methyl-4-phenyl-(eta5-1-indenyl)] dimethylsilane zirconium dichloride, Screw [2-methyl-4-(1-naphthyl)-(eta5-1-indenyl)] dimethylsilane zirconium dichloride, Screw [2-methyl-4-(9-anthracenyl)-(eta5-1-indenyl)] dimethylsilane zirconium dichloride, Screw [2-methyl-4-(9-phenanthrolyl)-(eta5-1-indenyl)] dimethylsilane zirconium dichloride, 1, 2-screw [2 and 4-dimethyl-(eta5-1-indenyl)] ethane zirconium dichloride, 1, and 2-screw [2, 4, and 7-TORIMECHIRU-(eta5-1-indenyl)] ethane zirconium dichloride is mentioned. Furthermore, what permuted the zirconium of the above-mentioned compound by other metals, such as titanium and a hafnium, the thing which permuted the chlorine atom by hydrocarbon groups, such as other halogen atoms, a hydrogen atom, an amide group, an alkoxy group, a methyl group, and benzyl, can be used. In addition, when metallocene compounds other than the above, for example, the metallocene compound which is the indenyl group to which both Q1 and Q2 have a substituent in the 2nd place and the 4th place, are used, fouling will be excessive and will be massive [ the polymer obtained ].

[0037] As an organoaluminum compound of the catalyst component (C) used by this invention Trimethylaluminum, triethylaluminum, tree n-propyl aluminum, Tree n-butyl aluminum, tree i-butyl aluminum, tree n-hexyl aluminum, Trialkylaluminums, such as tree n-octyl aluminum, Dialkyl aluminum halide and alkylaluminum dihalide, such as diethyl aluminum dichloride and ethyl aluminum dichloride, Dialkyl aluminum alkoxides, such as dialkylaluminum hydrides, such as a diisobutyl aluminum hydride, diethyl aluminum ethoxide, and a diethyl aluminum phenoxide, or a phenoxide is mentioned.

[0038] Trialkylaluminums, such as trimethylaluminum, triethylaluminum, tree n-butyl aluminum, tree i-butyl aluminum, tree n-hexyl aluminum, and tree n-octyl aluminum, are [ among these ] desirable, and the trialkylaluminum which has branching alkyl groups, such as tree i-butyl aluminum, is still more desirable.

[0039] The catalyst components (D) used by this invention are one or more organometallic compounds chosen from an organic lithium, organic zinc, and an organic magnesium compound. If a propylene copolymer is manufactured without using a component (D), fouling will occur and will become massive [ the polymer obtained ].



[0040] An operation of the component (D) used by this invention is presumed to be the following. That is, a component (B) is supported by the particle-like support in a component (A) by contacting the specific metallocene compound of a component (A) and a component (B) in this invention. At this time, what did not restrict as being completely supported by particle-like support, and was once supported is desorbed from a component (B) within a polymerization system. The polymerization in a reactor wall or a polymer particle front face advances by the component (B) in such a condition of having separated, and it is thought that fouling occurs. Since inactivation of the component (B) in the condition of having separated by the component (D) of this invention at this time is carried out and the polymerization in a reactor wall or a polymer particle front face is controlled, it is thought that generating of fouling is controlled. In addition, it will be predicted that a polymerization is controlled if a compound like a component (D) which carries out inactivation of the component (B) is added. However, since the component (B) in which inactivation was carried out by the component (D) is presumed to be what recovers polymerization activity by contacting a component (A) again, in this invention, control of the polymerization by addition of a component (D) will seldom be seen, but a propylene copolymer will be given in high activity, without being accompanied by fouling.

[0041] As an organic lithium usable as a component (D), alkyl lithium, such as aryl lithiums, such as a phenyl lithium, and methyl lithium, n-butyl lithium, i-butyl lithium, s-butyl lithium, etc. is mentioned. Dimethyl zinc, diethylzinc, etc. are mentioned as organic zinc. As organic magnesium JI (n-butyl) magnesium, Dialkylmagnesiums, such as n-butyl ethyl magnesium, a methyl magnesium star's picture, An ethyl magnesium star's picture, n-propyl magnesium star's picture, i-propyl magnesium star's picture, n-butyl magnesium chloride, Alkyl magnesium halide, such as what changed i-butyl magnesium chloride, s-butyl magnesium chloride, t-butyl magnesium chloride, phenyl magnesium star's pictures, these chlorine atoms, and a bromine atom into other halogens, etc. is mentioned. An organic lithium and organic magnesium are [ among these ] desirable, alkyl lithium and dialkylmagnesium are still more desirable, and alkyl lithium is the most desirable.

[0042] The catalyst used in the manufacture approach of the propylene copolymer of this invention can be prepared by contacting a component (A), a component (B), an above-mentioned component (C), and an above-mentioned component (D). There is especially no limit in the approach of preparation, and each component may be separately introduced into the reactor which performs a polymerization, it may be made to contact within a reactor, and you may prepare, and may prepare outside a reactor beforehand. When introducing each above-mentioned component into the reactor which performs a polymerization separately and making the catalyst of this invention prepare within a reactor, each component may be introduced as it is, but where the oil of hydrocarbon solvents, such as a hexane, a heptane, and toluene, paraffin series, a naphthene, or an aromatic series system, grease, etc. are distributed, you may introduce.

[0043] When contacting each component of a component (A) - a component (D) outside a reactor and preparing a catalyst, generally contact is performed in an organic solvent. As an usable organic solvent, ether, such mixture, etc., such as halogenated hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as a pentane, a hexane, a heptane, and Deccan, benzene, toluene, a xylene, a cumene, and a cymene, a methylene chloride, chloroform, and a chlorobenzene, diethylether, a tetrahydrofuran, dioxane, and ethylene glycol wood ether, are mentioned. Moreover, although the temperature at the time of contact is determined as arbitration in consideration of the conditions of the organic solvent to be used or others, it is usually performed in -80 degrees C - 200 degrees C. The range of desirable contact temperature is -50 degrees C - 120 degrees C, and the still more desirable range is 0 degree C - 100 degrees C.

[0044] After contacting both components in the above-mentioned organic solvent and preparing a catalyst, you may introduce into the reactor which performs a polymerization as it is, and after solid liquid separation, reduced pressure distilling off, etc. remove the liquid phase, you may introduce. It is also possible to supply, after washing with a hexane, toluene, etc. furthermore. After contacting beforehand a component (A), a component (B), and a component (C) also among these catalyst methods of preparation outside the reactor which performs a polymerization, the method of making a component (D) contact is desirable within a polymerization reactor.

[0045] Especially a limit does not have the amount of the component (B) used to a component (A), and it is usually 0.01-20 mols to the ionicity compound contained in a component (A), and/or one mol of its residue. It is 0.05-10 mols to the ionicity compound preferably contained in a component (A), and/or one mol of its residue, and 0.02-5 mols are the range of 0.1 mols - two mols especially preferably still more preferably.

[0046] Especially a limit does not have the amount of the component (C) used to a component (B), and it is usually 0.01-100,000 mols to one mol of transition metals, such as a zirconium contained in a component (B). It is 0.1-10,000 mols to one mol of transition metals preferably, and 10-3,000 mols are the range of 20 mols - 1,000 mols especially preferably still more preferably.

[0047] Especially a limit does not have the amount of the component (D) used to a component (B), and it is usually 0.01-10,000 mols to one mol of transition metals, such as a zirconium contained in a component (B). Fouling is controlled as the amount of the component (D) used increases, but even if it adds in a large quantity not much, the further effectiveness is not seen but polymerization activity may fall. In order to acquire good polymerization activity, controlling fouling, it is 0.1-1,000 mols to one mol of transition metals preferably, and 1-300 mols are the range of five mols - 100 mols especially preferably still more preferably.

[0048] The manufacture approach of the propylene copolymer of this invention can be enforced with the polymerization method of arbitration. Although the bulk polymerization specifically performed in a liquid propylene, the solution polymerization performed in the liquid phase to the bottom of existence of an inactive solvent, a slurry



polymerization, and the vapor phase polymerization performed in a gaseous-phase monomer occur, a bulk polymerization and a vapor phase polymerization are [ among these ] desirable.

[0049] In the manufacture approach of the propylene copolymer of this invention, a polymerization is possible at the temperature of arbitration. Usually, it is the range of 0-150 degrees C, is the range of 30-95 degrees C preferably, and is the range of 45-80 degrees C especially preferably. In the polymerization in the liquid phase, in ordinary pressure -70 kg/cm<sup>2</sup> and a gaseous phase, the pressure at the time of a polymerization has the common range of ordinary pressure -50 kg/cm<sup>2</sup>, and can choose the suitable range in consideration of the property of the propylene copolymer which it is going to obtain, productivity, etc. Moreover, it is possible to adjust molecular weight with the means of arbitration, such as installation of hydrogen and selection of temperature and a pressure, at the time of a polymerization.

[0050] The propylene copolymer obtained by the manufacture approach of this invention is a copolymer of a propylene and the alpha olefin of carbon numbers 4-20. As an alpha olefin of carbon numbers 4-20, 1-butene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-undecene, etc. are usable. Moreover, in the range which does not deviate from the main point of this invention of obtaining the particle-like copolymer of the amount of giant molecules, without being accompanied by fouling, little combination of conjugation or nonconjugated diene of vinyl aromatic compound [ such as styrene and vinyltoluene, ], butadiene, isoprene, chloroprene, 1, and 4-hexadiene etc. can be carried out, and it can also be copolymerized. In addition, although it may have the structure where copolymerization of the ethylene was seemingly carried out by different-species association of 1 of a propylene, 3-insertion, etc., in the copolymer obtained by this invention, if the copolymer obtained by this invention is not what copolymerized ethylene at the time of the manufacture, it contains what has such structure.

[0051]

[Effect of the Invention] According to the approach of this invention using the catalyst which consists of the co-catalyst component which a specific ionicity compound is contacted to particle-like support, and is obtained, the metallocene compound which has specific structure, organic aluminum, and a specific organometallic compound, the propylene-alpha olefin copolymer of the amount of macromolecules can be obtained by the shape of a particle, and fouling does not occur at the time of a polymerization.

[0052]

[Example] Hereafter, although an example, the example of reference, and the example of a comparison explain this invention in more detail, unless it deviates from the meaning of this invention, it is not limited to these. The measuring method of each component used in these examples and physical properties is as follows.

[0053] (Component A) 1 ionicity compound (a-1): Manufacture 1-BUOMO of N and N-dimethyl anilinium tris (pentafluorophenyl) [p-(chloro dimethylsilyl) tetrafluoro phenyl] borate - 2, 3, 5, and 6-tetrafluoro benzene 3.85g (1.68mmol) was dissolved in diethylether 50ml. Furthermore, at -78 degrees C, 10.5ml (1.6 mol/l) of hexane solutions of n-butyl lithium was dropped, and it agitated for 30 minutes. The obtained solution was added in 200ml (50 mmol/l) of hexane solutions of tris (pentafluorophenyl) borane, and the product was obtained as a solid-state by agitating for 20 minutes at 25 degrees C. The obtained solid-state was washed by the hexane after removing a solution layer, and the vacuum drying was performed.

[0054] After dissolving 1.66g of solid-states obtained above in tetrahydrofuran 10ml and cooling to -78 degrees C, 1.5ml (1.6 mol/l) of hexane solutions of n-butyl lithium was dropped, and it agitated for 45 minutes. It added in the solution which dissolved dimethyldichlorosilane 3.2ml in tetrahydrofuran 10ml, and this solution was agitated for 15 minutes at 25 degrees C. The tetrahydrofuran was distilled off after adding heptane 100ml to this solution. The vacuum drying of the residue which removed the heptane layer was carried out after washing by the hexane. After adding dichloromethane 50ml furthermore and removing insoluble matter, the 1.65g product was obtained by distilling off dichloromethane.

[0055] After dissolving 1.65g of this product in dichloromethane 30ml, dimethyl anilinium chloride 0.31g was added and it agitated for 5 minutes at 25 degrees C. N and N-dimethyl anilinium tris (pentafluorophenyl) [p-(chloro dimethylsilyl) tetrafluoro phenyl] borate 1.7g was obtained for dichloromethane by distilling off and carrying out a vacuum drying after removing insoluble matter.

[0056] 2) The solution made to dissolve N and N-dimethyl anilinium tris (pentafluorophenyl) [p-(chloro dimethylsilyl) tetrafluoro phenyl] borate 0.3g obtained above in dichloromethane 6ml was added to the slurry which added silica (Devi Fuji Son 952 mean particle diameter: 130-micrometer and specific-surface-area:270m<sup>2</sup>/s) 0.5g to contact dichloromethane 30ml with particle-like support (a-2). After making it flow back under churning for 2 hours, the supernatant was removed, it washed by dichloromethane and the component (A) was obtained.

[0057] (Component B) (B-1): Screw [2-methyl-4-phenyl-(eta5-1-indenyl)] dimethylsilane zirconium dichloride, the 2-methyl -4, (B-2) screw [5-benzo(eta5-1-indenyl)] dimethylsilane zirconium dichloride, (B-3) Screw [2-methyl-4-(1-naphthyl)-(eta5-1-indenyl)] dimethylsilane zirconium dichloride.

[0058] MFRJIS It measured according to K7210 (the conditions 14 of the 1st table: 2.16kg of loads, 230 degrees C). Using the differential scanning calorimeter DSC7 made from melting point PERKIN-ELMER, it measured by part for programming-rate of 20 degrees C, and fusion peak temperature at that time was made into the melting point.

[0059] Example 1: In 4ml of 0.5 mmol/l-toluene solutions of preparation (B-1) of the catalyst for copolymerization 1 propylene polymerizations of a propylene and 1-hexene, and the solution which mixed 1ml of 0.5 mols [l.] triisobutylaluminum (it abbreviates to TIBA hereafter.) toluene solutions as a component (C), the 50mg (A) of the above-mentioned components was added, it agitated for 5 minutes in it, and the slurry of the catalyst for propylene polymerizations was obtained in it.

2) 0.5ml [ of n-butyl lithium hexane solutions of 0.2 mol/l ] and propylene 8mol and 1-hexene 15ml were added to the autoclave of 1.5l. of copolymerization of a propylene as a component (D), and the temperature up was carried out to 60 degrees C. Then, the above-mentioned catalyst for olefin polymerization was pressed fit into the autoclave, the polymerization was performed for 60 minutes, and a propylene / 179g of 1-hexene copolymers were obtained. The obtained propylene copolymer is a particle-like and fouling was not seen in the autoclave. The melting point of the obtained propylene copolymer was 135.6 degrees C, and MFRs were 0.7g / 10 minutes.

[0060] Example 2: Except having used 1-butene instead of the copolymerization 1-hexene of a propylene and 1-butene, it carried out like the example 1 and a propylene / 69.4g of 1-butene copolymers were obtained. The obtained propylene copolymer is a particle-like and fouling was not seen in the autoclave. The melting point of the obtained propylene copolymer was 131.4 degrees C, and MFRs were 1.2g / 10 minutes.

[0061] Example 3: Except having used (B-2) instead of copolymerization (B-1) of a propylene and 1-hexene, having set the amount of 1-hexene used to 30ml, and having made polymerization temperature into 50 degrees C, it carried out like the example 1 and a propylene / 52.0g of 1-hexene copolymers were obtained. The obtained propylene copolymer is a particle-like and fouling was not seen in the autoclave. The melting point of the obtained propylene copolymer was 128.3 degrees C, and MFRs were 10.3g / 10 minutes.

[0062] Example 4: (B-3) was used instead of copolymerization (B-1) of a propylene and 1-hexene, except having made polymerization temperature into 70 degrees C, it carried out like the example 1 and a propylene / 48.5g of 1-hexene copolymers were obtained. The obtained propylene copolymer is a particle-like and fouling was not seen in the autoclave. The melting point of the obtained propylene copolymer was 139.6 degrees C, and MFRs were 0.6g / 10 minutes.

[0063] The example 1 of reference: In 4ml of 0.5 mmol/l-toluene solutions of preparation (B-1) of the catalyst for homopolymerization 1 propylene polymerizations of a propylene, and the solution which mixed 1ml of TIBA toluene solutions of 0.5 mol/l as a component (C), the 50mg (A) of the above-mentioned components was added, it agitated for 5 minutes in it, and the slurry of the catalyst for olefin polymerization was obtained in it.

2) 0.5ml [ of n-butyl lithium hexane solutions of 0.2 mol/l ] and propylene 8mol was added to the autoclave of 1.5l. of homopolymerization of a propylene as a component (D), and the temperature up was carried out to 60 degrees C. Then, the above-mentioned catalyst for olefin polymerization was pressed fit into the autoclave, the polymerization was performed for 60 minutes, and 168g of propylene homopolymers was obtained. The obtained propylene homopolymer is a particle-like and fouling was not seen in the autoclave. The melting point of the obtained propylene homopolymer was 151.1 degrees C, and MFRs were 0.5g / 10 minutes.

[0064] The example 2 of reference: (B-2) was used instead of homopolymerization (B-1) of a propylene, and polymerization temperature was made into 50 degrees C, and also it carried out like the example 1 of reference. The obtained propylene homopolymer is a particle-like and fouling was not seen in the autoclave. The melting point of the obtained propylene homopolymer was 145.2 degrees C, and MFRs were 8.7g / 10 minutes.

[0065] The example 1 of a comparison: The 35mg (A) of the above-mentioned components was added in 4ml of 0.5 mmol/l-toluene solutions of preparation (B-1) of the catalyst for copolymerization 1 propylene polymerizations of a propylene and ethylene, and the solution which mixed 1ml of 0.5 mol/l-toluene solutions of TIBA as a component (C), it agitated for 3 minutes, and the slurry of the catalyst for olefin polymerization was obtained.

2) 0.5ml [ of 0.2 mols/l. n-butyl lithium hexane solutions ] and propylene 8mol was added to the autoclave of 1.5l. of polymerizations of a propylene as a component (D), the temperature up was carried out to 40 degrees C, and ethylene was introduced until the partial pressure became 1.5kg/cm<sup>2</sup>. Then, the above-mentioned catalyst for olefin polymerization was pressed fit into the autoclave, the polymerization was performed for 30 minutes, introducing ethylene intermittently so that the partial pressure may become 1.5kg/cm<sup>2</sup>, and a propylene / 112.3g of ethylene copolymers were obtained. The obtained propylene copolymer is a particle-like and fouling was not seen in the autoclave. The melting point of the obtained propylene copolymer was 131.6 degrees C, and MFRs were 18.7g / 10 minutes.

[0066] The example 2 of a comparison: The 35mg (A) of the above-mentioned components was added in 4ml of 0.5 mmol/l-toluene solutions of preparation (B-2) of the catalyst for copolymerization 1 propylene polymerizations of a propylene and ethylene, and the solution which mixed 1ml of 0.5 mol/l-toluene solutions of TIBA as a component (C), it agitated for 3 minutes, and the slurry of the catalyst for olefin polymerization was obtained.

2) 0.5ml [ of 0.2 mols/l. n-butyl lithium hexane solutions ] and propylene 8mol was added to the autoclave of 1.5l. of polymerizations of a propylene as a component (D), the temperature up was carried out to 50 degrees C, and ethylene was introduced until the partial pressure became 1.0kg/cm<sup>2</sup>. Then, the above-mentioned catalyst for olefin polymerization was pressed fit into the autoclave, the polymerization was performed for 30 minutes, introducing ethylene intermittently so that the partial pressure may become 1.0kg/cm<sup>2</sup>, and a propylene / 226.2g of ethylene copolymers were obtained. The obtained propylene copolymer is a particle-like and fouling was not seen in the autoclave. The melting point of the obtained propylene copolymer was 122.9 degrees C, and MFRs were 56.1g / 10 minutes.

[0067] The example 3 of a comparison: It carried out similarly except having not used a component (D) in the copolymerization example 1 of a propylene and 1-hexene. The obtained propylene copolymer is massive and intense adhesion of a polymer was seen in the autoclave. The melting point of the obtained propylene copolymer was 134.3 degrees C, and MFRs were 0.8g / 10 minutes.

[0068] The example 4 of a comparison: 70ml of toluene solutions of the methyl aluminoxane (they are 0.35 mol/l by aluminum atom conversion) manufactured according to the well-known approach was added to the slurry which

added silica (Devi Fuji Son 952) 3.0g to preparation toluene 50ml of the copolymerization 1 co-catalyst component of a propylene and 1-hexene. After agitating at a room temperature for 1 hour, toluene was distilled off by reduced pressure. Then, it was washed 5 times by the 30ml hexane, and the co-catalyst component was obtained.

2) In the solution which mixed 4ml of 0.5 mmol/l-toluene solutions of preparation (B-1) of the catalyst for propylene polymerizations, and 1ml of TIBA toluene solutions of 0.5 mol/l, the co-catalyst component prepared by the above 1 instead of the component (A) was agitated for 30 minutes after 30mg addition, and the slurry of the catalyst for olefin polymerization was obtained in it.

3) 1.0ml [ of TIBA toluene solutions of 0.5 mol/l ] and propylene 8mol and 1-hexene 15ml were added to the autoclave of 1.5l. of polymerizations of a propylene, and the temperature up was carried out to 60 degrees C. Then, the above-mentioned catalyst for olefin polymerization was pressed fit into the autoclave, the polymerization was performed for 60 minutes, and a propylene / 57.1g of 1-hexene copolymers were obtained. The obtained propylene copolymer is massive and intense fouling was seen in the autoclave. The melting point of the obtained propylene copolymer was 135.1 degrees C, and MFRs were 2.2g / 10 minutes.

[0069] The example 5 of a comparison: The solution made to dissolve N and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate 0.3g in dichloromethane 6ml was added to the slurry which added silica (Devi Fuji Son 952) 0.5g to preparation dichloromethane 30ml of the copolymerization 1 co-catalyst component of a propylene and 1-hexene. After making it flow back under churning for 2 hours, the supernatant was removed, it was washed twice with 10ml toluene, and the co-catalyst component was obtained.

2) Except having used the above-mentioned co-catalyst component instead of the component (A) in the polymerization example 1 of a propylene, it was carried out similarly and a propylene / 12.3g of 1-hexene copolymers were obtained. The obtained propylene copolymer is massive and intense adhesion of a polymer was seen in the autoclave. The melting point of the obtained propylene copolymer was 132.2 degrees C, and MFRs were 1.1g / 10 minutes.

[0070] The example 6 of a comparison: Except having used 1 and 2-screw (eta5-1-indenyl) ethane zirconium dichloride instead of copolymerization (B-1) of a propylene and 1-hexene, it was carried out like the example 1, and it was massive and a propylene / 43.7g of 1-hexene copolymers were obtained. Fouling was seen in the autoclave. The melting point of the obtained propylene copolymer was 118.3 degrees C. Since molecular weight is too small, the propylene copolymer flowed out of the orifice into remaining heat, and MFR cannot be measured.

[0071] The result of the above example, the example of reference, and the example of a comparison is collectively shown in Table 1 and 2.

[0072]

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	参考例1	参考例2
成分(A)	50mg	50mg	50mg	50mg	50mg	50mg
成分(B)	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	(B-2) 0.5mmol/l 4ml	(B-3) 0.5mmol/l 4ml	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	(B-2) 0.5mmol/l 4ml
成分(C)	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml
成分(D)	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml
モノマー	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 15ml	プロピレン 8mol 1-ブテン 15ml	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 30ml	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 15ml	プロピレン 8mol	プロピレン 8mol
重合温度(°C)	60	60	50	70	60	50
重合時間(分)	60	60	60	60	60	60
重合体(g)	179	69.4	52.0	48.5	168	—
形状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状
ファウリング	なし	なし	なし	なし	なし	なし
融点(°C)	135.6	131.4	128.3	139.6	151.1	145.2
MFR(g/10分)	0.7	1.2	10.3	0.6	0.5	8.7

1) TIBA:トリイソブチルアルミニウム

[0073]

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
成分(A)	35mg	35mg	35mg	MAO <sup>2)</sup> 30mg	DMATB <sup>3)</sup>	50mg
成分(B)	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	(B-2) 0.5mmol/l 4ml	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	BIEJC <sup>4)</sup>
成分(C)	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml
成分(D)	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	なし	なし	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml
モノマー	プロピレン 8mol エチレン圧 1.5kg/cm <sup>2</sup>	プロピレン 8mol エチレン圧 1.0kg/cm <sup>2</sup>	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 15ml	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 15ml	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 15ml	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 15ml
重合温度(°C)	40	50	40	60	60	60
重合時間(分)	30	30	30	60	60	60
重合体(g)	112.3	226.2	—	57.1	12.3	43.7
形状	粒子状	粒子状	塊状	塊状	塊状	塊状
ファウリング	なし	なし	付着物	あり	付着物	あり
融点(°C)	131.6	122.9	134.3	135.1	132.2	118.3
MFR(g/10分)	18.7	58.1	0.8	2.2	1.1	測定不能

1) TIBA: トリイソブチルアルミニウム

2) MAO: メチルアルミノキサン

3) DMATB: N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート

4) BIEJC: 1, 2-ビス( $\eta^5$ -1-インデニル)エタンジルコニウムジクロライド

[0074] In not using a component (D) so that more clearly than Table 1 and 2, fouling occurs at the time of a polymerization and the polymer obtained also becomes massive (example 3 of a comparison). Moreover, when the support co-catalyst proposed from the former and the metallocene compound used by this invention are combined (examples 4-5 of a comparison), and when a different metallocene compound from the metallocene compound used by this invention is used (example 6 of a comparison), at the time of a polymerization, fouling occurs and becomes massive [ the polymer obtained ]. [ many ] When it copolymerizes by the approach of this invention to these, an MFR value is small, namely, it turns out that it is obtained by the shape of a particle, without the propylene copolymer of the amount of macromolecules generating fouling at the time of a polymerization (examples 1-4).

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-298221

(43)公開日 平成10年(1998)11月10日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 4/653

10/06

識別記号

F I

C 0 8 F 4/653

10/06

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平9-108657

(22)出願日 平成9年(1997)4月25日

(71)出願人 395018767

日本ポリオレフィン株式会社  
東京都港区虎ノ門一丁目26番5号

(72)発明者 石垣 聡

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ  
オレフィン株式会社大分研究所内

(72)発明者 日隈 新次

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ  
オレフィン株式会社大分研究所内

(72)発明者 札幌 哲哉

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ  
オレフィン株式会社大分研究所内

(74)代理人 弁理士 大家 邦久 (外1名)

最終頁に続く

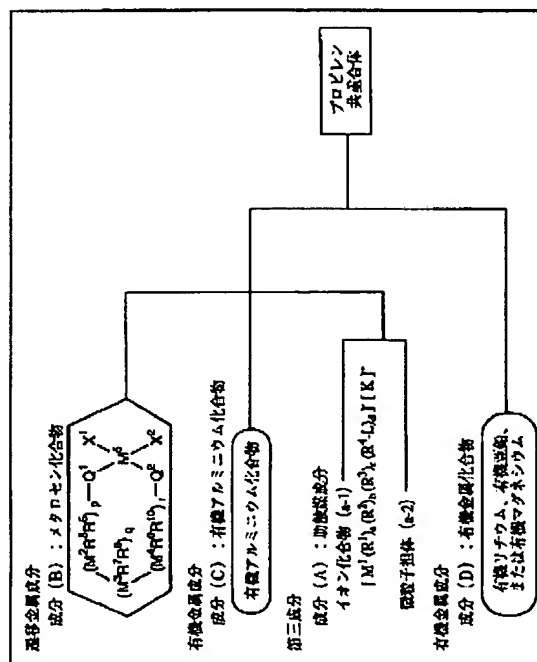
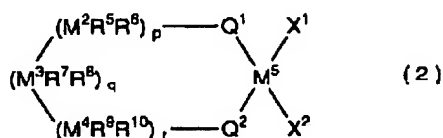
(54)【発明の名称】 プロピレン共重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 重合体が反応器へ付着するファウリングを伴わずに高分子量のプロピレン共重合体を粒子状で与えるプロピレン共重合体の製造方法を提供する。

【構成】  $[M^1R^1_aR^2_bR^3_c(R^4-L)_d]^- \cdot [K]^+$   
(1)

で表されるイオン性化合物と微粒子状担体とを接触させて得られる助触媒成分(成分A)、メタロセン化合物(2)(成分B)、有機アルミニウム化合物(成分C)からなる触媒、および有機Li、有機Zn、有機Mgから選ばれる有機金属化合物(成分D)の存在下にプロピレンと炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンを共重合するプロピレン共重合体の製造方法。



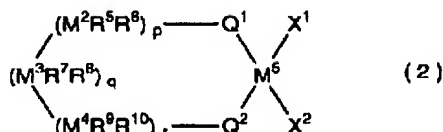
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式（1）

$$[M^1(R^1)_a(R^2)_b(R^3)_c(R^4-L)_d]^{-} \cdot [K]^+ \quad (1)$$

（式中、 $M^1$ はホウ素またはアルミニウムであり、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基またはハロゲン原子であり、 $R^4$ は炭素数1～20のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基であり、 $L$ はシリル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基またはアミノ基であり、 $a \sim c$ は0または1～3の整数、 $d$ は1～4の整数で、かつ $a + b + c + d = 4$ であり、 $K$ は1価のカチオンである。）で示されるイオン性化合物（a-1）および微粒子状担体（a-2）を接触させて得られる助触媒成分（A）、一般式（2）

【化2】



（式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基または炭素数1～20の炭化水素基であり、 $M^2$ 、 $M^3$ および $M^4$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子であり、 $M^5$ はチタン、ジルコニウム、ハフニウムまたはバナジウムであり、 $p$ 、 $q$ および $r$ は0または1～2の整数で、かつ $1 \leq p + q + r \leq 4$ であり、 $Q^1$ および $Q^2$ は、互いに同一でも異なってもよく、2位に置換基を有するインデニル基であって、少なくともいずれか一方は2位および4位に置換基を有し、 $X^1$ および $X^2$ は、互いに同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、フェノキシ基、アミド基または炭素数1～30の炭化水素基である。）で示されるメタロセン化合物（B）、有機アルミニウム化合物（C）からなる触媒、および有機リチウム、有機亜鉛および有機マグネシウム化合物の中から選ばれる1以上の有機金属化合物（D）の存在下にプロピレンと炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合することを特徴とするプロピレン共重合体の製造方法。

【請求項2】  $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ がペンタフルオロフェニル基である請求項1に記載のプロピレン共重合体の製造方法。

【請求項3】  $R^4$ がテトラフルオロフェニル基であ

【化1】

る請求項1または2に記載のプロピレン共重合体の製造方法。

【請求項4】  $L$ がトリクロロシリル基、メチルジクロロシリル基またはジメチルクロロシリル基である請求項1乃至3のいずれかに記載のプロピレン共重合体の製造方法。

【請求項5】 成分（D）がアルキルリチウムである請求項1乃至4のいずれかに記載のプロピレン共重合体の製造方法。

【請求項6】 成分（D）と成分（B）の割合がモル比で成分（D）／成分（B）＝5／1～100／1の範囲である請求項1乃至5のいずれかに記載のプロピレン共重合体の製造方法。

【請求項7】 成分（B）において、 $M^2$ が炭素原子もしくはケイ素原子であり、 $p$ が1または2かつ $q = r = 0$ であり、 $Q^1$ および $Q^2$ が共に2位および4位に置換基を有するインデニル基である請求項1乃至6のいずれかに記載のプロピレン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプロピレン共重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは高分子量のプロピレン共重合体を、重合体が反応器へ付着するファウリングを伴わずに粒子状で与えるプロピレン共重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】メタロセン化合物とアルミノキサンあるいは有機ホウ素化合物などの助触媒からなる触媒によりプロピレンの共重合体を得ることは公知であり、このような触媒から得られる共重合体はシート、フィルム、ラミネートといった分野での利用が期待されている。例えば、特開平2-173015号公報、同2-173016号公報、同2-173110号公報、同2-255812号公報などに特定のメタロセン化合物とアルミノキサンからなる触媒によりプロピレン、 $\alpha$ -オレフィンおよびエチレンからなる共重合体を得られることが開示されている。

【0003】しかしながら、これらにおいては生成する重合体が塊状となる、あるいは重合体粒子が嵩比重の低い取り扱い困難な粉体となる、さらには重合体が反応器の器壁に付着するファウリングが発生するなどの問題を有するため、これらの技術を工業的な生産に適用することは困難である。上記問題を解決する試みとしては、メタロセン化合物やアルミノキサンを固体担体上に担持する方法が提案されているが、ファウリングや塊状の重合体の生成といった問題は十分には解決されていない。これらは、例えば特開昭61-108610号公報、同61-296008号公報、同63-280703号公報、同63-22804号公報、同63-51

405号公報、同63-51407号公報、同63-55403号公報、同63-61010号公報、同63-248803号公報、特開平4-100808号公報、同3-74412号報、同3-709号公報、同4-7306号公報等に記載されている。また同様に有機ホウ素化合物を担体上に担持することも提案されており、例えば特開平5-239138号公報、特開平5-247128号公報、特開平7-10917号公報等に開示されている。

【0004】特表平7-501573号公報には本発明の成分(A)に相当する触媒成分とメタロセン化合物からなる触媒が開示されている。ここではプロピレンを単独重合した場合においてはファウリングがかなり改善されているものの、プロピレンを共重合した場合においてはファウリングが改善されているとはいえず、得られる重合体の性状も取り扱い困難な塊状となってしまう。また該公報に記載のメタロセン化合物を用いプロピレンとエチレンを共重合した場合には、プロピレンを単独重合した場合に比べ著しく分子量が低下するという問題があり、得られる共重合体は工業的な利用が困難である。

【0005】本発明の成分(B)のようなメタロセン化合物は、例えば特開平6-100579号公報、特開平7-188318号公報などに記載されている。特開平6-100579号公報にはこのようなメタロセン化合物と微粒子状担体上に担持された助触媒からなる触媒がファウリングを伴うことなくプロピレンの単独重合体を与えることが開示されているが、該触媒を共重合体の製造に用いた場合におけるファウリングの有無については記載されていない。本発明者の検討では該触媒によりプロピレンを共重合した場合にははなはだしいファウリングを伴い、また得られる重

合体も塊状となることが判明した。また該公報に記載のメタロセン化合物によりプロピレンとエチレンを共重合した場合においても、プロピレンを単独重合した場合に比べ著しく分子量が低下するという問題は不可避であり、やはり得られる共重合体は工業的な利用が制限される。このようにメタロセン触媒によりファウリングを伴わずに、高分子量のプロピレン共重合体を粒子状で与える製造技術は、未だ十分に確立されているとはいえないのが現状である。

#### 【0006】

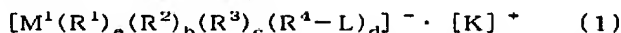
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、メタロセン触媒によりファウリングを伴わずに、高分子量のプロピレン共重合体を粒子状で与えることが可能なプロピレン共重合体の製造方法を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記状況に鑑み鋭意検討した結果、特定のイオン性化合物を微粒子状担体に接触させて得られる助触媒成分、特定のメタロセン化合物、有機アルミニウム、および有機リチウム化合物等の有機金属化合物からなる触媒を用い、プロピレンと炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとを重合することで、ファウリングを伴うことなく高分子量のプロピレン共重合体が粒子状で得られることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の構成からなるプロピレン共重合体の製造方法を提供するものである。

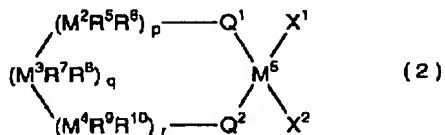
#### 【0008】1) 一般式(1)

#### 【化3】



(式中、 $M^1$ はホウ素またはアルミニウムであり、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基またはハロゲン原子であり、 $R^4$ は炭素数1～20のヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素基であり、 $L$ はシリル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基またはアミノ基であり、 $a \sim c$ は0または1～3の整数、 $d$ は1～4の整数で、かつ $a + b + c + d = 4$ であり、 $K$ は1価のカチオンである。)で示されるイオン性化合物(a-1)および微粒子状担体(a-2)を接触させて得られる助触媒成分(A)、一般式(2)

#### 【化4】



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基または炭素数1～20の炭化水素基であり、 $M^2$ 、 $M^3$ および $M^4$ は、互いに同一で

も異なってもよく、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子であり、 $M^5$ はチタン、ジルコニウム、ハフニウムまたはバナジウムであり、 $p$ 、 $q$ および $r$ は0または1～2の整数で、かつ $1 \leq p + q + r \leq 4$ であり、 $Q^1$ および $Q^2$ は、互いに同一でも異なってもよく、2位に置換基を有するインデニル基であって、少なくともいずれか一方は2位および4位に置換基を有し、 $X^1$ および $X^2$ は、互いに同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、フェノキシ基、アミド基または炭素数1～30の炭化水素基である。)で示されるメタロセン化合物(B)、有機アルミニウム化合物(C)からなる触媒、および有機リチウム、有機亜鉛および有機マグネシウム化合物の中から選ばれる1以上の有機金属化合物(D)の存在下にプロピレンと炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合するプロピレン共重合体の製造方法。

【0009】2)  $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ がペンタフルオロフェニル基である前記1に記載の製造方法。

3)  $R^4$ がテトラフルオロフェニレン基である前記1または2に記載の方法。

4)  $L$ がトリクロロシリル基、メチルジクロロシリル基



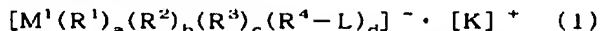
またはジメチルクロシリル基である前記1～3に記載の方法。

5) 成分(D)がアルキルリチウムである前記1～4に記載の方法。

6) 成分(D)と成分(B)の割合がモル比で成分

(D)/成分(B) = 5/1～100/1の範囲である前記1～5に記載の方法。

7) 成分(B)において、 $M^2$ が炭素原子もしくはケイ



式中、 $M^1$ はホウ素またはアルミニウムであり、好ましくはホウ素である。 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基またはハロゲン原子であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基等のアリール基、ハロゲン化アリール基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。これらのうち好ましいのはアルキル基、アリール基およびハロゲン化アリール基であり、特に好ましいのはアリール基およびハロゲン化アリール基である。

【0011】ハロゲン化アリール基の具体例としては、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基等のフルオロフェニル基、2, 3-ジフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基等のジフルオロフェニル基、2, 3, 4-トリフルオロフェニル基、2, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基等のトリフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基等のテトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基等のビス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 3, 4-トリス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 3, 5-トリス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル基等のトリス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 3, 5, 6-テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル基等のテトラキス(トリフルオロメチル)フェニル基、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル基等およびこれらのフッ素原子を塩素原子、臭素原子等、他のハロゲン原子に置き換えたものなどが挙げられる。

【0012】これらハロゲン化アリール基の中でも、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基などのフルオロフェニル基が好ましく、さらにはテトラフルオロフェニル基およびペンタフルオロフェニル基が好ましく、特にペンタフルオロ

素原子であり、 $p$ が1または2かつ $q=r=0$ であり、 $Q^1$ および $Q^2$ が共に2位および4位に置換基を有するインデニル基である前記1～6に記載の方法。

【0010】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で触媒成分(A)に使用されるイオン性化合物(a-1)は下記一般式(1)で表わされる。

【化5】

フェニル基が好ましい。

【0013】前記イオン性化合物(a-1)において、 $R^4$ は炭素数1～20のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、3-フルオロ-*o*-フェニレン基、4-フルオロ-*m*-フェニレン基、2-フルオロ-*p*-フェニレン基等のフルオロフェニレン基、3, 4-ジフルオロ-*o*-フェニレン基、4, 5-ジフルオロ-*m*-フェニレン基、3, 5-ジフルオロ-*p*-フェニレン基等のジフルオロフェニレン基、2, 3, 5-トリフルオロ-*p*-フェニレン基、2, 3, 6-トリフルオロ-*p*-フェニレン基等のトリフルオロフェニレン基、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-*m*-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-*p*-フェニレン基等のテトラフルオロフェニレン基が挙げられる。これらのうち好ましいのは、2, 4, 5-トリフルオロ-*m*-フェニレン基、2, 4, 6-トリフルオロ-*m*-フェニレン基、4, 5, 6-トリフルオロ-*m*-フェニレン基、2, 3, 5-トリフルオロ-*p*-フェニレン基、2, 3, 6-トリフルオロ-*p*-フェニレン基、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-*o*-フェニレン基、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-*m*-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-*p*-フェニレン基であり、特に好ましいのは、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-*m*-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-*p*-フェニレン基である。

【0014】イオン性化合物(a-1)中の $L$ は、シリル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基またはアミノ基であり、シリル基またはヒドロキシ基が好ましい。

【0015】シリル基の例としては、下記一般式(3)で表わされるものが挙げられる。

【化6】



【0016】一般式(3)において、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ および $Z^5$ はハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、アシルオキシ基および炭素数1～20の炭化水素基の中から選ばれ、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $Z^5$ のうち少なくとも一つはハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基またはアシルオキシ基である。 $Z^6$ は酸素原子、イミノ基、炭

炭数1～20のアルキレン基、炭素数1～20のアリーレン基または炭素数1～20のオキサアルキレン基である。nは0または1～10の整数である。

【0017】上記シリル基の具体例としては、トリクロロシリル基、トリブロモシリル基、トリヨードシリル基等のトリハロゲンシリル基やメチルジクロロシリル基、エチルジクロロシリル基、n-プロピルジクロロシリル基等のアルキルジハロゲンシリル基、ジメチルクロロシリル基、メチルエチルクロロシリル基、ジエチルクロロシリル基等のジアルキルハロゲンシリル基、フェニルジクロロシリル基、フェニルジブロモシリル基、p-トリルジクロロシリル基、クロロフェニルジクロロシリル基等のアリールジハロゲンシリル基、ジフェニルクロロシリル基、ジフェニルブロモシリル基等のジアリールハロゲンシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリ-n-プロポキシシリル基等のトリアルコキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基等のアルキルジアルコキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基、ジエチルメトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基、ジエチルエトキシシリル基等のジアルキルアルコキシシリル基、フェニルジメトキシシリル基、トリルジメトキシシリル基、フェニルジエトキシシリル基、トリルジエトキシシリル基等のアリールジアルコキシシリル基、ジフェニルメトキシシリル基、ジトリルメトキシシリル基、ジフェニルエトキシシリル基、ジトリルエトキシシリル基等のジアリールアルコキシシリル基などのアルコキシ基含有シリル基、トリアセトキシシリル基等のトリアシルオキシシリル基、メチルジアセトキシシリル基等のアルキルジアシルオキシシリル基、ジメチルアセトキシシリル基等のジアルキルアシルオキシシリル基、フェニルジアセトキシシリル基等のアリールジアシルオキシシリル基、ジフェニルアセトキシシリル基等のジアリールアシルオキシシリル基、ジメチルヒドロキシシリル基、メチルジヒドロキシシリル基、ジフェニルヒドロキシシリル基、フェニルジヒドロキシシリル基等のアルキルまたはアリールヒドロキシシリル基、トリヒドロキシシリル基等が挙げられる。

【0018】これらのうち好ましいのは、トリクロロシリル基、メチルジクロロシリル基、ジメチルクロロシリル基、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基、トリアセトキシシリル基、メチルジアセトキシシリル基、ジメチルアセトキシシリル基、トリヒドロキシシリル基、メチルジヒドロキシシリル基、ジメチルヒドロキシシリル基であり、特に好ましいのはトリクロロシリル基、メチルジクロロシリル基、ジメチルクロロシリル基である。

【0019】また前記イオン性化合物(a-1)において、a～cは0または1～3の整数、dは1～4の整数であり、かつ $a+b+c+d=4$ である。これらのうちでも好ましいのは $d=1$ の化合物である。

【0020】前記イオン性化合物(a-1)において、Kは1価のカチオンであり、具体的にはプロトン、トリフェニルカルベニウムイオン、トリ-(p-トリル)カルベニウムイオンなどのトリアリールカルベニウムイオンやトリメチルカルベニウムイオン等のカルベニウムイオン、トロピリウムイオン、フェロセニウムイオン、トリメチルアンモニウムイオン、トリ-n-ブチルアンモニウムイオン、N,N-ジメチルアニリニウムイオン等のアンモニウムイオン、トリメチルオキシニウムイオン、トリエチルオキシニウムイオン等のオキシニウムイオン、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオンなどが挙げられる。これらのうち好ましいのは、プロトン、トリフェニルカルベニウムイオン、トリ-(p-トリル)カルベニウムイオン等のトリアリールカルベニウムイオン、N,N-ジメチルアニリニウムイオン、N,N-ジエチルアニリニウムイオン等のジアルキルアニリニウムイオン、トリメチルオキシニウムイオンやトリエチルオキシニウムイオン等のトリアルキルオキシニウムイオンである。

【0021】本発明において、成分(A)に使用される微粒子状担体(a-2)としては、金属酸化物、金属ハロゲン化物、金属水酸化物、金属アルコキシド、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、珪酸塩や有機高分子化合物等が挙げられる。

【0022】金属酸化物としては、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ジルコニア、カルシア、酸化亜鉛等が例示でき、金属ハロゲン化物としては、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化ナトリウム等が例示できる。金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられ、金属アルコキシドとしては、マグネシウムエトキシド、マグネシウムメトキシド等が挙げられる。炭酸塩としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。硫酸塩としては、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。酢酸塩としては、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等が挙げられる。珪酸塩としては、雲母、タルク等の珪酸マグネシウムや珪酸カルシウム、珪酸ナトリウム等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、シリカ、アルミナ、雲母やタルク等の珪酸マグネシウムや珪酸カルシウム、珪酸ナトリウムなどの珪酸塩である。

【0023】有機高分子化合物としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体の部分あるいは完全酸化物等のポリオ

レフィンやその変性物、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂が挙げられる。これら有機高分子化合物のうちでも好ましいのは、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基等の極性基を有するものであり、具体的には水酸基含有不飽和化合物、不飽和カルボン酸等でグラフト変性した変性ポリオレフィン、エチレンービニルエステル共重合体の部分あるいは完全鹸化物等が挙げられる。

【0024】これら微粒子状担体(a-2)の平均粒子径は、特に制限はないが、通常0.1~2,000 $\mu$ mの範囲であり、好ましくは1~1,000 $\mu$ m、さらに好ましくは5~100 $\mu$ mの範囲である。また比表面積は、特に制限はないが通常0.1~2,000m<sup>2</sup>/gの範囲であり、好ましくは10~1,500m<sup>2</sup>/gの範囲であり、さらに好ましくは100~1,000m<sup>2</sup>/gの範囲である。

【0025】本発明の成分(A)の製造は、前記イオン性化合物(a-1)と微粒子状担体(a-2)を任意の方法で接触させることにより行うことができる。有機溶剤の非存在下で直接接触させても良いが、一般的には有機溶剤中で接触が行われる。使用可能な有機溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド等のアミド類、メタノール、エタノール、プロパノール、n-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、デカノール等のアルコール類およびこれらの混合物等が挙げられる。

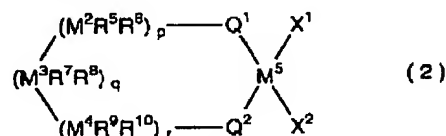
【0026】前記イオン性化合物(a-1)と微粒子状担体(a-2)との接触は、使用する有機溶剤やその他の条件を考慮して任意の温度で可能であるが、通常-80℃~300℃の範囲で行われる。好ましい接触温度の範囲は-50℃~200℃であり、さらに好ましい範囲は0℃~150℃である。また、前記イオン性化合物(a-1)の微粒子状担体(a-2)に対する使用量に特に制限はないが、通常微粒子状担体(a-2)100重量部に対しイオン性化合物(a-1)が0.0001~1,000,000重量部の範囲である。(a-1)の使用量を多くすると、オレフィン重合触媒の重合活性は向上する傾向にあるが、重合活性と製造コストのバランスを考慮すると(a-1)の使用量は(a-2)100重量部に対し、好ましくは0.1~10,000重量部の範囲であり、さらに好ましくは1~1,000重量部の範囲である。このような方法によりイオン性化合物(a-1)が、物理的吸着あるいは化学結合により微粒子

状担体に担持され、本発明の成分(A)を与えることとなる。

【0027】本発明で使用する触媒成分(B)は特定の構造を有するメタロセン化合物である。このメタロセン化合物を用いプロピレンと $\alpha$ -オレフィンを共重合することが、高分子量の共重合体を得るために必須である。一般にプロピレン重合用メタロセン化合物としては、2つのインデニル基がケイ素原子や炭素原子など1つの原子により架橋したものが、高い立体規則性と高分子量のポリプロピレンを与えるため有用とされている。しかしながら本発明者らの検討の結果、上記の一般的なプロピレン重合用メタロセン化合物からなる触媒によりプロピレンとエチレンを共重合すると、プロピレンを単独重合した場合に比べ著しく分子量が低下し、さらには特表平7-501573号公報に記載の助触媒成分と組み合わせた場合においてもファウリングの抑制が困難であることが判明した。上記の一般的なプロピレン重合用メタロセン化合物の中でも、2つのインデニル基の2位に置換基を有するメタロセン化合物(B)を使用し、プロピレンと炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンを共重合した場合に限って分子量の低下とファウリングを伴うことなく高分子量のプロピレン共重合体を得ることが可能となる。

【0028】以下、成分(B)について具体的に説明する。成分(B)は下記一般式(2)で表わされるメタロセン化合物である。

【化7】



【0029】式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェキシ基または炭素数1~20の炭化水素基であり、互いに同一でも異なってもよい。炭素数1~20の炭化水素基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基またはt-ブチル基等のアルキル基やフェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアリールアルキル基、ビニル基、プロベニル基等のアルケニル基などが挙げられる。

【0030】M<sup>2</sup>、M<sup>3</sup>およびM<sup>4</sup>は炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子であり、互いに同一でも異なってもよい。これらのうち好ましいのは炭素原子およびケイ素原子である。M<sup>5</sup>はチタン、ジルコニウム、ハフニウムまたはバナジウムであり、好ましいのはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、特に好ましいのはジルコニウムである。

【0031】p、qおよびrは0または1~2の整数であり、かつ1 $\leq$ p+q+r $\leq$ 4であり、好ましくは1 $\leq$

$p + q + r \leq 2$ である。

【0032】 $Q^1$ および $Q^2$ は2位に置換基を有するインデニル基であり、少なくともいずれか一方は2位および4位に置換基を有し、互いに同一でも異なってもよい。好ましいのは $Q^1$ および $Q^2$ の両方とも2位および4位に置換基を有するインデニル基である。なお $Q^1$ および $Q^2$ は2位および4位以外の位置に、付加的に任意の置換基を有していてもよい。また各置換基は他の置換基と互いに結合し環状構造を形成していてもよい。

【0033】2位の置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基もしくはハロゲン化アルキル基、ビニル基やプロペニル基などのアルケニル基、フェニル基やトリル基などのアリール基もしくはハロゲン化アリール基、ベンジル基などのアリールアルキル基もしくはハロゲン化アリールアルキル基、メトキシ基やエトキシ基などのアルコキシ基、トリメチルシリルオキシ基などのシリルオキシ基、トリメチルシリル基などのシリル基、アミノ基、フォスフィノ基などである。これらのうち好ましいのはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基であり、さらに好ましいのはメチル基およびエチル基である。

【0034】4位の置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基など前記2位の置換基と同様のものが例示され、このうち好ましいのはアルキル基およびアリール基であり、特に好ましいのはアリール基である。

【0035】 $X^1$ および $X^2$ は、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、フェノキシ基、アミド基または炭素数1~30の炭化水素基の中から選ばれ、互いに同一でも異なってもよい。炭素数1~30の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基等のアルキル基やフェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアリールアルキル基、ビニル基、プロペニル基等のアルケニル基などが挙げられる。

【0036】本発明で成分(B)として使用可能なメタロセン化合物の具体例としては、ビス[2, 4, 7-トリメチル- ( $\eta^5$ -1-インデニル)]ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス[2, 4-ジメチル- ( $\eta^5$ -1-インデニル)]ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス[2-メチル-4, 5-ベンゾ- ( $\eta^5$ -1-インデニル)]ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス[2-メチル-4-フェニル- ( $\eta^5$ -1-インデニル)]ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス[2-メチル-4-(1-ナフチル)- ( $\eta^5$ -1-インデニル)]ジメチルシランジル

コニウムジクロライド、ビス[2-メチル-4-(9-アントラセニル)- ( $\eta^5$ -1-インデニル)]ジメチルシランジルコニウムジクロライド、ビス[2-メチル-4-(9-フェナントリル)- ( $\eta^5$ -1-インデニル)]ジメチルシランジルコニウムジクロライド、1, 2-ビス[2, 4-ジメチル- ( $\eta^5$ -1-インデニル)]エタンジルコニウムジクロライド、1, 2-ビス[2, 4, 7-トリメチル- ( $\eta^5$ -1-インデニル)]エタンジルコニウムジクロライドが挙げられる。更に上記化合物のジルコニウムをチタンやハフニウム等の他の金属に置換したもの、塩素原子を他のハロゲン原子や水素原子、アミド基、アルコキシ基、メチル基やベンジル基などの炭化水素基に置換したものなどをも使用することができる。なお、上記以外のメタロセン化合物、例えば $Q^1$ および $Q^2$ の両方とも2位および4位に置換基を持たないインデニル基であるメタロセン化合物を用いた場合には、ファウリングがはなはだしく、また得られる重合体も塊状となってしまう。

【0037】本発明で使用する触媒成分(C)の有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-プロピルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリ-*i*-ブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム、トリ-*n*-オクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド等のジアルキルアルミニウムハライドやアルキルアルミニウムジハライド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシドあるいはフェノキシドなどが挙げられる。

【0038】これらのうち好ましいのはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリ-*i*-ブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム、トリ-*n*-オクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムであり、さらに好ましいのはトリ-*i*-ブチルアルミニウム等の分岐アルキル基を有するトリアルキルアルミニウムである。

【0039】本発明で使用する触媒成分(D)は有機リチウム、有機亜鉛および有機マグネシウム化合物の中から選ばれる1以上の有機金属化合物である。成分(D)を使用せずにプロピレン共重合体の製造を行うとファウリングが発生し、また得られる重合体も塊状となる。

【0040】本発明で使用する成分(D)の作用は以下のようなものと推定される。すなわち本発明においては成分(A)と成分(B)の特定のメタロセン化合物を接触させることにより、成分(B)も成分(A)中の微粒子状担体に担持される。このとき成分(B)は微粒子状担体に完全に担持されるとは限らず、また一旦担持したものが重合系内で脱離したりする。このような遊離し

た状態にある成分(B)により反応器壁や重合体粒子表面での重合が進行し、ファウリングが発生すると考えられる。このとき本発明の成分(D)により遊離した状態にある成分(B)が不活化され、反応器壁や重合体粒子表面での重合が抑制されるため、ファウリングの発生が抑制されると考えられる。なお成分(D)のような、成分(B)を不活化する化合物を添加すると重合が抑制されると予測される。しかし成分(D)により不活化された成分(B)は、再度、成分(A)と接触することにより重合活性を回復するものと推定されるため、本発明においては成分(D)の添加による重合の抑制はあまり見られず、ファウリングを伴わずに高い活性でプロピレン共重合体を与えることとなる。

【0041】成分(D)として使用可能な有機リチウムとしては、フェニルリチウム等のアリーリリチウムや、メチルリチウム、n-ブチルリチウム、i-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム等のアルキルリチウムなどが挙げられる。有機亜鉛としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛等が挙げられ、有機マグネシウムとしてはジ(n-ブチル)マグネシウム、n-ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム、メチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムブロマイド、n-プロピルマグネシウムブロマイド、i-プロピルマグネシウムブロマイド、n-ブチルマグネシウムクロライド、i-ブチルマグネシウムクロライド、s-ブチルマグネシウムクロライド、t-ブチルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムブロマイドやこれらの塩素原子や臭素原子を他のハロゲンに変えたものなどのアルキルマグネシウムハライド等が挙げられる。これらのうち好ましいのは有機リチウム、有機マグネシウムであり、さらに好ましいのはアルキルリチウム、ジアルキルマグネシウムであり、最も好ましいのはアルキルリチウムである。

【0042】本発明のプロピレン共重合体の製造方法において使用される触媒は、上記の成分(A)、成分(B)、成分(C)および成分(D)を接触させることにより調製することができる。調製の方法に特に制限はなく、重合を行う反応器に各成分を別々に導入し反応器内で接触させて調製してもよく、予め反応器の外で調製してもよい。上記の各成分を重合を行う反応器に別々に導入し反応器内で本発明の触媒を調製させる場合においては、各成分はそのまま導入してもよいが、ヘキサン、ヘプタンやトルエンなどの炭化水素溶剤やパラフィン系、ナフテン系あるいは芳香族系のオイル、グリースなどに分散させた状態で導入してもよい。

【0043】成分(A)～成分(D)の各成分を反応器の外で接触させて触媒を調製する場合、一般的には有機溶剤中で接触が行われる。使用可能な有機溶剤としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、ク

ロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類やこれらの混合物等が挙げられる。また接触時の温度は、使用する有機溶剤やその他の条件を考慮して任意に決定されるが、通常-80℃～200℃の範囲で行われる。好ましい接触温度の範囲は-50℃～120℃であり、さらに好ましい範囲は0℃～100℃である。

【0044】両成分を上記の有機溶剤中で接触させて触媒を調製した後は、そのまま重合を行う反応器に導入してもよく、液相を固液分離や減圧留去等により除去してから導入してもよい。さらにはヘキサンやトルエンなどで洗浄を行った後に投入することも可能である。これら触媒調製法のうちでも、成分(A)、成分(B)および成分(C)を重合を行う反応器の外で予め接触させた後、重合反応器内で成分(D)と接触させる方法が好ましい。

【0045】成分(A)に対する成分(B)の使用量は特に制限はなく、通常、成分(A)中に含有されるイオン性化合物および/またはその残基1モルに対し0.01～20モルである。好ましくは成分(A)中に含有されるイオン性化合物および/またはその残基1モルに対し、0.05～10モルであり、さらに好ましくは0.02～5モル、特に好ましくは0.1モル～2モルの範囲である。

【0046】成分(B)に対する成分(C)の使用量は特に制限はなく、通常、成分(B)中に含有されるジルコニウム等の遷移金属1モルに対し0.01～100,000モルである。好ましくは遷移金属1モルに対し、0.1～10,000モルであり、さらに好ましくは10～3,000モル、特に好ましくは20モル～1,000モルの範囲である。

【0047】成分(B)に対する成分(D)の使用量は特に制限はなく、通常、成分(B)中に含有されるジルコニウム等の遷移金属1モルに対し0.01～10,000モルである。成分(D)の使用量が増加するにつれファウリングは抑制されるが、あまり多量に添加してもさらなる効果は見られず、重合活性が低下する場合がある。ファウリングを抑制しつつ良好な重合活性を得るために、好ましくは遷移金属1モルに対し、0.1～1,000モルであり、さらに好ましくは1～300モル、特に好ましくは5モル～100モルの範囲である。

【0048】本発明のプロピレン共重合体の製造方法は任意の重合方法で実施することができる。具体的には液体プロピレン中で行う塊状重合、不活性溶剤の存在下に液相中で行う溶液重合やスラリー重合、気相モノマー中で行う気相重合があるが、これらのうち好ましいのは塊状重合および気相重合である。

【0049】本発明のプロピレン共重合体の製造方法においては任意の温度で重合が可能である。通常は0～150℃の範囲であり、好ましくは30～95℃の範囲であり、特に好ましくは45～80℃の範囲である。重合

時の圧力は液相中の重合においては常圧 $\sim 70\text{ kg/cm}^2$ 、気相中では常圧 $\sim 50\text{ kg/cm}^2$ の範囲が一般的であり、得ようとするプロピレン共重合体の性質や、生産性などを考慮して適当な範囲を選択できる。また重合時には、水素の導入や温度、圧力の選定など任意的手段により分子量を調節することが可能である。

【0050】本発明の製造方法により得られるプロピレン共重合体は、プロピレンと炭素数4 $\sim$ 20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。炭素数4 $\sim$ 20の $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン等が使用可能である。またファウリングを伴わずに高分子量の粒子状共重合体を得るという本発明の主旨を逸脱しない範囲において、スチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,4-ヘキサジエンなどの共役あるいは非共役ジエンを少量配合し共重合することもできる。なお、本発明で得られる共重合体中にはプロピレンの1,3-挿入等の異種結合により見かけ上エチレンが共重合された構造を有する場合があるが、本発明で得られる共重合体はその製造時にエチレンを共重合したものでなければそのような構造を有しているものも含む。

#### 【0051】

【発明の効果】特定のイオン性化合物を微粒子状担体に接触させて得られる助触媒成分、特定の構造を有するメタロセン化合物、有機アルミニウムおよび特定の有機金属化合物からなる触媒を用いる本発明の方法によれば、高分子量のプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を粒子状で得ることができ、重合時にファウリングが発生することもない。

#### 【0052】

【実施例】以下、実施例、参考例および比較例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限りこれらに限定されるものではない。これらの例において使用した各成分および物性の測定方法は以下の通りである。

#### 【0053】成分(A)

1) イオン性化合物(a-1) : N, N-ジメチルアニリニウムトリス(ペンタフルオロフェニル) [p-(クロロジメチルシリル) テトラフルオロフェニル] ボラート  
の製造

1-ブロモ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン 3.85 g (1.68 mmol) をジエチルエーテル 50 ml に溶解した。さらに $-78^\circ\text{C}$ でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.6 mmol/l) 10.5 ml を滴下し、30分間攪拌した。得られた溶液をトリス(ペンタフルオロフェニル) ボランのヘキサン溶液 (50 mmol/l) 200 ml に添加し、 $25^\circ\text{C}$ で20分間攪拌することで、生成物を固体として得た。溶液層を除去後、得られた固体をヘキサンで洗浄し真空乾燥を行った。

【0054】上記で得られた固体1.66 gをテトラヒドロフラン 10 ml に溶解し $-78^\circ\text{C}$ まで冷却した後、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.6 mmol/l) 1.5 ml を滴下し45分間攪拌した。この溶液をジメチルジクロシラン 3.2 ml をテトラヒドロフラン 10 ml に溶解した溶液に添加し、 $25^\circ\text{C}$ で15分間攪拌した。この溶液にヘプタン 100 ml を加えた後、テトラヒドロフランを留去した。ヘプタン層を除去した残分をヘキサンで洗浄後、真空乾燥した。さらにジクロロメタン 50 ml を加え不溶分を除去した後、ジクロロメタンを留去することで1.65 gの生成物を得た。

【0055】この生成物1.65 gをジクロロメタン 30 ml に溶解した後、ジメチルアニリニウムクロライド 0.31 g を添加し、 $25^\circ\text{C}$ で5分間攪拌した。不溶分を除去後、ジクロロメタンを留去、真空乾燥することでN, N-ジメチルアニリニウムトリス(ペンタフルオロフェニル) [p-(クロロジメチルシリル) テトラフルオロフェニル] ボラート 1.7 g を得た。

【0056】2) 微粒子状担体(a-2) との接触  
ジクロロメタン 30 ml にシリカ(富士デビソン社製 952, 平均粒子径:  $130\text{ }\mu\text{m}$ , 比表面積:  $270\text{ m}^2/\text{s}$ ) 0.5 g を加えたスラリーに対し、上記で得たN, N-ジメチルアニリニウムトリス(ペンタフルオロフェニル) [p-(クロロジメチルシリル) テトラフルオロフェニル] ボラート 0.3 g をジクロロメタン 6 ml に溶解させた溶液を添加した。攪拌下2時間還流させた後、上澄みを除去しジクロロメタンで洗浄し、成分(A)を得た。

#### 【0057】成分(B)

(B-1) : ビス[2-メチル-4-フェニル-( $\eta^5$ -1-インデニル)] ジメチルシランジルコニウムジクロライド、

(B-2) : ビス[2-メチル-4, 5-ベンゾ-( $\eta^5$ -1-インデニル)] ジメチルシランジルコニウムジクロライド、

(B-3) : ビス[2-メチル-4-(1-ナフチル)-( $\eta^5$ -1-インデニル)] ジメチルシランジルコニウムジクロライド。

#### 【0058】MFR

JIS K 7210 (第1表の条件14: 荷重2.16 kg,  $230^\circ\text{C}$ ) に従い測定した。

#### 融点

PERKIN-ELMER社製示差走査型熱量計 DSC 7 を用い、昇温速度  $20^\circ\text{C}/\text{分}$  で測定し、そのときの融解ピーク温度を融点とした。

#### 【0059】実施例1: プロピレンと1-ヘキセンの共重合

1) プロピレン重合用触媒の調製

(B-1) の  $0.5\text{ mmol/l}$  トルエン溶液 4 ml と成分(C) として  $0.5\text{ mmol/l}$  のトリイソブチルアル

ミニウム（以下、TIBAと略する。）トルエン溶液1 mlを混合した溶液に、上記成分（A）を50 mg添加し5分間攪拌しプロピレン重合用触媒のスラリーを得た。

## 2) プロピレンの共重合

1.5リットルのオートクレーブに成分（D）として0.2 mol/lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液0.5 ml、プロピレン8 mol、1-ヘキセン15 mlを加え60℃に昇温した。その後、上記オレフィン重合用触媒をオートクレーブ中に圧入して60分間重合を行い、プロピレン/1-ヘキセン共重合体を179 g得た。得られたプロピレン共重合体は粒子状であり、オートクレーブ中にファウリングは見られなかった。得られたプロピレン共重合体の融点は135.6℃、MFRは0.7 g/10分であった。

### 【0060】実施例2：プロピレンと1-ブテンの共重合

1-ヘキセンの代わりに1-ブテンを用いた以外は実施例1と同様に行い、プロピレン/1-ブテン共重合体を69.4 g得た。得られたプロピレン共重合体は粒子状であり、オートクレーブ中にファウリングは見られなかった。得られたプロピレン共重合体の融点は131.4℃、MFRは1.2 g/10分であった。

### 【0061】実施例3：プロピレンと1-ヘキセンの共重合

（B-1）の代わりに（B-2）を用い、1-ヘキセン使用量を30 mlとし、重合温度を50℃とした以外は実施例1と同様に行い、プロピレン/1-ヘキセン共重合体を52.0 g得た。得られたプロピレン共重合体は粒子状であり、オートクレーブ中にファウリングは見られなかった。得られたプロピレン共重合体の融点は128.3℃であり、MFRは10.3 g/10分であった。

### 【0062】実施例4：プロピレンと1-ヘキセンの共重合

（B-1）の代わりに（B-3）を用い、重合温度を70℃とした以外は実施例1と同様に行い、プロピレン/1-ヘキセン共重合体を48.5 g得た。得られたプロピレン共重合体は粒子状であり、オートクレーブ中にファウリングは見られなかった。得られたプロピレン共重合体の融点は139.6℃であり、MFRは0.6 g/10分であった。

### 【0063】参考例1：プロピレンの単独重合

#### 1) プロピレン重合用触媒の調製

（B-1）の0.5 mmol/l-トルエン溶液4 mlと成分（C）として0.5 mol/lのTIBAトルエン溶液1 mlを混合した溶液に、上記成分（A）を50 mg添加し5分間攪拌しオレフィン重合用触媒のスラリーを得た。

#### 2) プロピレンの単独重合

1.5リットルのオートクレーブに成分（D）として0.2

mol/lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液0.5 ml、プロピレン8 molを加え60℃に昇温した。その後、上記オレフィン重合用触媒をオートクレーブ中に圧入して60分間重合を行い、プロピレン単独重合体を168 g得た。得られたプロピレン単独重合体は粒子状であり、オートクレーブ中にファウリングは見られなかった。得られたプロピレン単独重合体の融点は151.1℃、MFRは0.5 g/10分であった。

### 【0064】参考例2：プロピレンの単独重合

（B-1）の代わりに（B-2）を用い、重合温度を50℃とした他は参考例1と同様に行った。得られたプロピレン単独重合体は粒子状であり、オートクレーブ中にファウリングは見られなかった。得られたプロピレン単独重合体の融点は145.2℃、MFRは8.7 g/10分であった。

### 【0065】比較例1：プロピレンとエチレンの共重合

#### 1) プロピレン重合用触媒の調製

（B-1）の0.5 mmol/l-トルエン溶液4 mlと、成分（C）としてTIBAの0.5 mol/l-トルエン溶液1 mlを混合した溶液に上記成分（A）を35 mg添加し3分間攪拌しオレフィン重合用触媒のスラリーを得た。

#### 2) プロピレンの重合

1.5リットルのオートクレーブに成分（D）として0.2 mol/lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液0.5 ml、プロピレン8 molを加え40℃に昇温し、エチレンをその分圧が1.5 kg/cm<sup>2</sup>となるまで導入した。その後、上記オレフィン重合用触媒をオートクレーブ中に圧入し、エチレンをその分圧が1.5 kg/cm<sup>2</sup>となるよう間欠的に導入しながら30分間重合を行い、プロピレン/エチレン共重合体を112.3 g得た。得られたプロピレン共重合体は粒子状であり、オートクレーブ中にファウリングは見られなかった。得られたプロピレン共重合体の融点は131.6℃であり、MFRは18.7 g/10分であった。

### 【0066】比較例2：プロピレンとエチレンの共重合

#### 1) プロピレン重合用触媒の調製

（B-2）の0.5 mmol/l-トルエン溶液4 mlと、成分（C）としてTIBAの0.5 mol/l-トルエン溶液1 mlを混合した溶液に上記成分（A）を35 mg添加し3分間攪拌しオレフィン重合用触媒のスラリーを得た。

#### 2) プロピレンの重合

1.5リットルのオートクレーブに成分（D）として0.2 mol/lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液0.5 ml、プロピレン8 molを加え50℃に昇温し、エチレンをその分圧が1.0 kg/cm<sup>2</sup>となるまで導入した。その後、上記オレフィン重合用触媒をオートクレーブ中に圧入し、エチレンをその分圧が1.0 kg/cm<sup>2</sup>となるよう間欠的に導入しながら30分間重合を行い、プロピレン



／エチレン共重合体を226.2g得た。得られたプロピレン共重合体は粒子状であり、オートクレーブ中にファウリングは見られなかった。得られたプロピレン共重合体の融点は122.9℃であり、MFRは56.1g／10分であった。

#### 【0067】比較例3：プロピレンと1-ヘキセンの共重合

実施例1において成分(D)を用いなかった以外は同様に行った。得られたプロピレン共重合体は塊状であり、オートクレーブ内には重合体の激しい付着が見られた。得られたプロピレン共重合体の融点は134.3℃、MFRは0.8g／10分であった。

#### 【0068】比較例4：プロピレンと1-ヘキセンの共重合

##### 1) 助触媒成分の調製

トルエン50mlにシリカ(富士デビソン社製952)3.0gを加えたスラリーに対し、公知の方法にしたがって製造したメチルアルミノキサン(A1原子換算で0.35mol/l)のトルエン溶液70mlを添加した。室温で1時間攪拌した後、トルエンを減圧で留去した。その後、30mlのヘキサンで5回洗浄し、助触媒成分を得た。

##### 2) プロピレン重合用触媒の調製

(B-1)の0.5mmol/l-トルエン溶液4mlと0.5mol/lのTIBAトルエン溶液1mlを混合した溶液に、成分(A)のかわりに上記1)で調製した助触媒成分を30mg添加後、30分間攪拌しオレフィン重合用触媒のスラリーを得た。

##### 3) プロピレンの重合

1.5リットルのオートクレーブに0.5mol/lのTIBAトルエン溶液1.0ml、プロピレン8mol、1-ヘキセン15mlを加え60℃に昇温した。その後、上記オレフィン重合用触媒をオートクレーブ中に圧入して60分間重合を行い、プロピレン／1-ヘキセン共重合体

を57.1g得た。得られたプロピレン共重合体は塊状であり、オートクレーブ中に激しいファウリングが見られた。得られたプロピレン共重合体の融点は135.1℃、MFRは2.2g／10分であった。

#### 【0069】比較例5：プロピレンと1-ヘキセンの共重合

##### 1) 助触媒成分の調製

ジクロロメタン30mlにシリカ(富士デビソン社製952)0.5gを加えたスラリーに対し、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート0.3gをジクロロメタン6mlに溶解させた溶液を添加した。攪拌下2時間還流させた後、上澄みを除去し10mlのトルエンで2回洗浄し、助触媒成分を得た。

##### 2) プロピレンの重合

実施例1において成分(A)のかわりに上記助触媒成分を用いた以外は同様に行い、プロピレン／1-ヘキセン共重合体を12.3g得た。得られたプロピレン共重合体は塊状であり、オートクレーブ内には重合体の激しい付着が見られた。得られたプロピレン共重合体の融点は132.2℃、MFRは1.1g／10分であった。

#### 【0070】比較例6：プロピレンと1-ヘキセンの共重合

(B-1)の代わりに1,2-ビス( $\eta^5$ -1-インデニル)エタンジルコニウムジクロライドを用いた以外は実施例1と同様に行い、プロピレン／1-ヘキセン共重合体43.7gを塊状で得た。オートクレーブ中にファウリングが見られた。得られたプロピレン共重合体の融点は118.3℃であった。分子量が小さ過ぎるため、余熱中にプロピレン共重合体がオリフィスから流出し、MFRは測定不能であった。

【0071】以上の実施例、参考例および比較例の結果を表1および表2にまとめて示す。

#### 【0072】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	参考例1	参考例2
成分(A)	50mg	50mg	50mg	50mg	50mg	50mg
成分(B)	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	(B-2) 0.5mmol/l 4ml	(B-3) 0.5mmol/l 4ml	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	(B-2) 0.5mmol/l 4ml
成分(C)	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml
成分(D)	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml
モノマー	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 15ml	プロピレン 8mol 1-ブテン 15ml	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 30ml	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 15ml	プロピレン 8mol	プロピレン 8mol
重合温度(°C)	60	60	60	70	60	50
重合時間(分)	60	60	60	60	60	60
重合体(g)	179	89.4	52.0	48.5	168	—
形状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状
ファウリング	なし	なし	なし	なし	なし	なし
融点(°C)	135.6	131.4	128.3	139.6	151.1	145.2
MFR(g/10分)	0.7	1.2	10.3	0.6	0.5	8.7

1) TIBA:トリイソブチルアルミニウム

【0073】

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
成分(A)	35mg	35mg	35mg	MAO <sup>3)</sup> 30mg	DMATB <sup>3)</sup>	50mg
成分(B)	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	(B-2) 0.5mmol/l 4ml	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	(B-1) 0.5mmol/l 4ml	BIEJC <sup>4)</sup>
成分(C)	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml	TIBA <sup>1)</sup> 0.5mol/l 1ml
成分(D)	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	なし	なし	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml	n-BuLi 0.2mol/l 0.5ml
モノマー	プロピレン 8mol エチレン圧 1.5kg/cm <sup>2</sup>	プロピレン 8mol エチレン圧 1.0kg/cm <sup>2</sup>	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 15ml	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 15ml	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 15ml	プロピレン 8mol 1-ヘキセン 15ml
重合温度(°C)	40	50	40	80	60	60
重合時間(分)	30	30	30	60	60	60
重合体(g)	112.3	226.2	—	57.1	12.3	43.7
形状	粒子状	粒子状	塊状	塊状	塊状	塊状
ファウリング	なし	なし	付着物	あり	付着物	あり
融点(°C)	131.6	122.9	134.3	135.1	132.2	118.3
MFR(g/10分)	18.7	56.1	0.8	2.2	1.1	測定不能

1) TIBA:トリイソブチルアルミニウム

2) MAO:メチルアルミニウム

3) DMATB: N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート

4) BIEJC: 1, 2-ビス(η<sup>5</sup>-1-インデンリル)エタンジルコニウムジクロライド

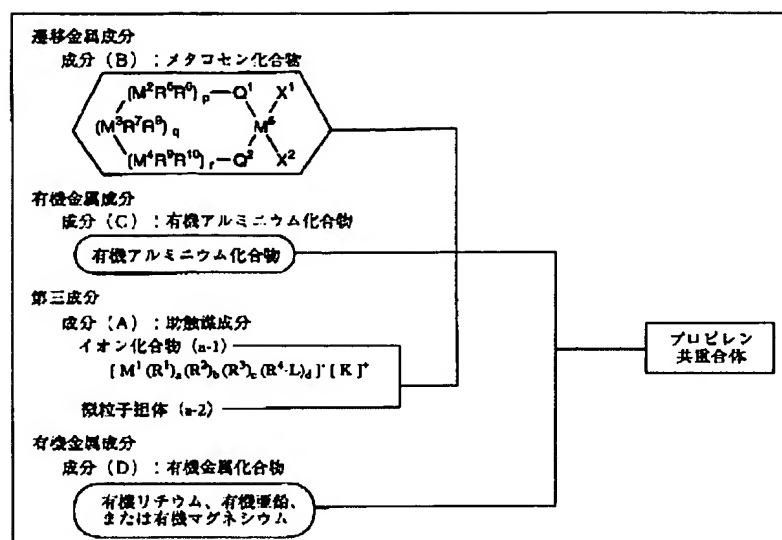
【0074】表1および表2より明らかなように、成分(D)を使用しない場合には重合時にファウリングが発生し、得られる重合体も塊状となる(比較例3)。また従来から多数提案されている担持助触媒と本発明で使用するメタロセン化合物とを組み合わせた場合(比較例4~5)、および本発明で使用するメタロセン化合物とは異なるメタロセン化合物を使用した場合(比較例6)においても、重合時にファウリングが発生し、得られる重

合体も塊状となる。これらに対して本発明の方法により共重合した場合には、MFR値の小さい、すなわち高分子量のプロピレン共重合体が、重合時にファウリングを発生することなく粒子状で得られることが分る(実施例1~4)。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明製造方法に用いる触媒調製のフローチャート図である。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 稲沢 伸太郎  
大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ  
オレフィン株式会社大分研究所内

(72)発明者 二木 一三  
大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ  
オレフィン株式会社大分研究所内